



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Física

***Caracterização de Fibras de Ion Jelly[®]
obtidas por Electrofiação***

Andreia Filipa Relvas Pimenta

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica**

Orientadores:

Professor Doutor João Paulo Borges

Doutor Pedro Vidinha

Lisboa

2010

Agradecimentos

Aos meus pais, António e Celeste.

Pelo apoio prestado durante este projecto aos meus orientadores Professor Doutor João Paulo Borges e Doutor Pedro Vidinha.

À minha família, os presentes e os ausentes.

Aos amigos com quem tive o privilégio de partilhar os últimos 5 anos.

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

Abreviatura	Nome Completo
[C ₂ OHmim][BF ₄]	1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazólio tetrafluoroborato
[C ₂ OHmim][Tfo]	1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazólio trifluorometanosulfonato
[bmim][DCA]	1-butil-3-metil imidazólio dicianamida
[bmim][FeCl ₄]	1-butil-3-metil imidazólio tetracloroferrato
LiTFSI	Bis-trifluorometano sulfanoimida de lítio
E	Campo Eléctrico
<i>q</i>	Carga Eléctrica Total
<i>L</i>	Comprimento da cadeia quiral de um polímero
F_e	Força Eléctrica
LI	Líquido Iónico
MO	Microscopia Óptica
p	Momento dipolar
PYR ₁₃ TFSI	N-metil N-propilpirrolidino Bis-trifluorometano sulfanoimida de lítio
PEO	Óxido de Polietileno
% w/v	Percentagem peso/volume (do inglês: <i>weight/volume</i>)
% v/v	Percentagem volume/volume (do inglês: <i>volume/volume</i>)
<i>s</i>	Posição no comprimento da cadeia quiral de um polímero
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
SEM	Scanning Electron Microscopy
SAG	Solução Aquosa de Gelatina
u(s)	Tangente ao ponto <i>s</i> da cadeia quiral de um polímero
3D	Tridimensional

Unidades

cm	Centímetro
°C	Graus Centígrados
µm	Micrómetro
mL/H	Mililitro por Hora
mm	Milímetro
nm	Nanómetros
Nm ⁻¹	Newton por metro

keV	Quiloelectrão-volt
kV	Quilovolt
Scm ⁻¹	Siemens por centímetro

Lista de Figuras

Figura 1 – Membrana adesiva transdermal (3)	13
Figura 2 – Grupo imidazólio (15)	16
Figura 3 – Fibras de Ion Jelly®	18
Figura 4 - Esquematização de uma membrana de permuta protónica (23)	19
Figura 5 – Estrutura química de $[C_2OHmim][BF_4]$	21
Figura 6 - Estrutura química de $[C_2OHmim][Tfo]$	21
Figura 7 - Estrutura química de $[bmim][FeCl_4]$	22
Figura 8 - Estrutura química de $[bmim][dca]$	22
Figura 9 - Sistema de bombeamento da solução (1. Bomba de Infusão KDS100 2. Seringa+Agulha 3. Anel Condutor)	23
Figura 10 - Montagem Electrofiação (1. Motor com Colector 2. Painel Condutor Fixo 3. Lâmpada térmica)	24
Figura 11 – SAG com 35% w/v gelatina.....	25
Figura 12 - Sistema de recolha das fibras (1.Motor 2. Colector Condutor)	27
Figura 13 – Colector não condutor (plástico)	27
Figura 14 – Fibras obtidas nas condições (20kV, 25cm, 0,1mL/h) – Imagem MO	28
Figura 15 - Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 35% w/v – Imagem de MO	30
Figura 16 – Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 40% w/v – Imagem de MO	30
Figura 17 - Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 50% w/v – Imagem de MO	31
Figura 18 - Fibras electrofiadas da solução 40% w/v gelatina, 20% v/v de LI – Imagem de MO	34
Figura 19 - Fibras electrofiadas de $[C_2OHmim][Tfo]$ - Imagem de MO	36
Figura 20 – Solução de Ion Jelly® com $[bmim][FeCl_4]$	37
Figura 21 – Fibras recolhidas no colector condutor	39
Figura 22 – Fibras de Ion Jelly® obtidas nas condições descritas na tabela 14 – Imagens de SEM	40
Figura 23 – Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com 10% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM	41
Figura 24 - Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com 20% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM	41
Figura 25 – Gavinhas de <i>Passiflora Edulis</i> (40).....	42
Figura 26 – Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com a) 10% v/v e b) 30% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM	43
Figura 27 – (a) Electrofiação sem excesso de carga (b) Electrofiação com incremento de carga (20)	44
Figura 28 – Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina com peso molecular 10000 a 16000g/mol – Imagens de SEM	47
Figura 29 - Resultado do processo de electrofiação em solução de glicerol com gelatina a 15% w/v – Imagem de MO	49
Figura 30 - Resultado do processo de electrofiação em solução de glicerol com gelatina a 40% w/v – Imagem de MO	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos LIs ideais para uso em baterias (14)	19
Tabela 2 - Gelatinas utilizadas e fornecedores	20
Tabela 3 – Solventes utilizados e fornecedores	21
Tabela 4 – SAG de diferentes concentrações produzidas	25
Tabela 5 – Intervalos de valores dos parâmetros de processo na electrofiação de SAG	26
Tabela 6 - Parâmetros de processo da electrofiação de SAG para solução de concentração fixa	28
Tabela 7 - Parâmetros de processo da electrofiação de SAG para soluções de diferentes concentrações	30
Tabela 9 – Soluções de Ion Jelly® produzidas com [C ₂ OHmim][BF ₄]	33
Tabela 10 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com 20% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄] ...	34
Tabela 11 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com [C ₂ OHmim][Tfo]	35
Tabela 12 - Soluções de Ion Jelly® produzidas com [bmim][FeCl ₄]	36
Tabela 13 - Soluções de Ion Jelly® produzidas com [C ₂ OHmim][BF ₄] para análise por SEM.....	38
Tabela 14 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® para análise por SEM.....	38
Tabela 15 – Diâmetros médios das fibras de Ion Jelly® com intervalos de confiança de 95%	45
Tabela 16 - Razão Passo/Diâmetro para fibras de Ion Jelly®	46
Tabela 17 – Diferentes pesos moleculares das gelatinas testadas.....	46
Tabela 18 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com glicerol como solvente	49

Resumo

O trabalho desenvolvido teve como objectivo o fabrico e caracterização de fibras de Ion Jelly® electrofiadas. Ion Jelly® é um material que combina as propriedades de um polímero, a gelatina, com as propriedades dos líquidos iónicos. A electrofiação permite obter membranas deste material com elevada razão área/volume e porosidade.

Os solventes utilizados para a gelatina foram água e os líquidos iónicos 1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazólio tetrafluoroborato $[C_2OHmim][BF_4]$, 1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazólio trifluorometanosulfonato $[C_2OHmim][Tfo]$, 1-butil-3-metil imidazólio dicianamida $[bmim][DCA]$ e 1-butil-3-metil tetracloroferrato $[bmim][FeCl_4]$. Para além destes também um solvente orgânico foi testado para a obtenção Ion Jelly®.

Os parâmetros de processo de electrofiação potencial eléctrico, fluxo de saída da solução, distância agulha – colector e condições ambientais foram manipulados de forma a obter fibras uniformes e com o diâmetro mínimo possível. Outros parâmetros como concentração de gelatina e de líquido iónico na solução ou o tipo de colectores para a recolha de fibras foram também testados.

A electrofiação de Ion Jelly® foi alcançada com sucesso, tendo as fibras com gelatina apresentado características morfológicas até agora nunca observadas. As fibras apresentaram uma estrutura helicoidal dependente do potencial aplicado na electrofiação e da concentração de gelatina na solução.

As características morfológicas das fibras de Ion Jelly® obtidas foram analisadas por SEM (*Scanning Electron Microscopy*). O diâmetro e a razão entre passo do enrolamento e diâmetro das fibras foram calculados para diferentes concentrações de líquido iónico no Ion Jelly®.

Abstract

The aim of this work was to produce and characterize Ion Jelly® electrospun fibers. Ion Jelly® is a material that combines the properties of a polymer, gelatin, with the properties of ionic liquids. Electrospinning of this material allows us to obtain membranes with high ratio area/volume and porosity.

The solvents used for gelatin were water and ionic liquids 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate [C₂OHmim][BF₄], 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium [C₂OHmim][Tfo], 1-butyl-3-methyl imidazolium dicyanamide [bmim][dca] and 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrachloroferrate [bmim][FeCl₄]. In addition to these an organic solvent was also tested to obtain Ion Jelly®.

Electrospinning process parameters such as electrical potential, outflow of the solution, distance needle - collector and environmental conditions were manipulated in order to obtain uniform fibers with a minimum diameter. Other parameters such as gelatin concentration and ionic liquid concentration in solution or the type of collector were also tested.

Electrospinning of Ion Jelly® was successfully achieved and gelatin fibers with morphological characteristics never observed thus far were obtained. The fibers showed a helical structure dependent on the applied potential on electrospinning and gelatin concentration in the solution.

The morphological characteristics of the fibers of Ion Jelly® obtained were analyzed by SEM (Scanning Electron Microscopy). The diameter and the ratio between winding pitch and fiber diameter were calculated for different concentrations of ionic liquid in Ion Jelly®.

Enquadramento e Objectivos

O presente trabalho enquadra-se no Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, centrando-se numa primeira parte na optimização dos resultados já obtidos com a electrofiação de Ion Jelly® e numa segunda na caracterização morfológica das fibras obtidas.

A utilização de líquidos iónicos (LIs) como solventes em processos de síntese e catálise começa a ser comum na tecnologia industrial pelos seus benefícios económicos e ambientais. A sua volatilidade negligenciável, a sua elevada condutividade e estabilidade electroquímica transforma os líquidos iónicos em soluções bastante atractivas para aplicações em dispositivos electroquímicos. No presente o desenvolvimento deste tipo de dispositivos passa pela utilização de electrólitos sólidos, dado que estes permitem obter *designs* mais compatíveis com a actual tendência do fabrico de dispositivos em filme fino. Como substitutos dos electrólitos líquidos vulgarmente utilizados alguns electrólitos sólidos foram já desenvolvidos, mas apresentaram baixa condutividade a temperatura ambiente, baixa biodegradabilidade e produção com pouca viabilidade financeira.

O Ion Jelly® surge como resposta a este problema, abrindo novas portas à utilização de líquidos iónicos em baterias e sistemas de transformação/produção de *energia verde*. Este novo material foi desenvolvido com o objectivo de ser utilizado como matriz de suporte para diferentes biocatalisadores. No entanto, nos últimos anos os diversos desenvolvimentos verificados na área dos LIs biocompatíveis abrem novas possibilidades para a aplicações do Ion Jelly®, nomeadamente ao nível da medicina (e.g libertação controlada de substâncias farmacologicamente activas). A combinação de um polímero biodegradável com LIs permite a síntese de um material electro-condutor versátil e adaptável a diferentes superfícies.

O presente trabalho pretende explorar a electrofiação de Ion Jelly® em micro e nanofibras que pelas suas características morfológicas permitirão utilizar este material em aplicações que, por exemplo, filmes finos não permitem.

Os objectivos deste trabalho são:

- Optimização das condições de electrofiação de Ion Jelly®.
- Caracterização das fibras obtidas por electrofiação de Ion Jelly®.

Índice

Agradecimentos.....	2
Lista de Abreviaturas e Acrónimos.....	3
Lista de Figuras.....	5
Lista de Tabelas.....	6
Resumo.....	7
Abstract.....	8
Enquadramento e Objectivos.....	9
1 Introdução.....	12
1.1 Biomateriais: Polímeros.....	12
1.2 Gelatina.....	13
1.2.1 Electrofiação de Gelatina.....	15
1.3 Líquidos Iónicos.....	16
1.4 Ion Jelly®.....	17
1.4.1 Electrofiação de Ion Jelly®.....	17
1.5 Aplicação de Líquidos Iónicos na Química Verde.....	18
2 Método de Caracterização.....	20
3 Materiais e Procedimentos.....	20
3.1 Materiais.....	20
3.2 Preparação de Soluções.....	22
3.3 Montagens de Electrofiação.....	23
4 Desenvolvimento de um processo de Electrofiação para Soluções Aquosas de Gelatina.....	24
4.1 Electrofiação.....	25
4.1.1 Colectores para recolha de fibras.....	26
4.1.2 Variação de potencial, fluxo de saída e distância agulha-colector.....	28
4.1.3 Variação da concentração de gelatina na solução.....	29
4.1.4 Parâmetros Ambientais.....	32
5 Electrofiação de soluções aquosas de gelatina com líquido iónico - Ion Jelly®.....	33
5.1 [C ₂ OHmim][BF ₄].....	33
5.2 [C ₂ OHmim][Tfo].....	35
5.3 [bmim][FeCl ₄] e [bmim][dca].....	36
6 SEM.....	38
6.1.1 Diferentes Concentrações de Líquido Iónico no Ion Jelly®.....	38
6.1.1.1 Diâmetro e Passo das Fibras.....	45

6.1.2	Gelatinas de Baixo Peso Molecular	46
7	Outros solventes	48
8	Conclusões	51
9	Perspectivas Futuras.....	53
10	Bibliografia	54

1 Introdução

1.1 Biomateriais: Polímeros

Biomateriais são substâncias ou uma mistura de substâncias naturais ou sintéticas compatíveis com tecido biológico. Poderão ser inertes, não interagindo com o tecido, ou bioactivos, estimulando o desenvolvimento do tecido (1).

Até ao início do séc. XX apenas plantas ou materiais de origem animal eram utilizados na prática da medicina, nomeadamente ao nível da medicina dentária e em suturas. Nos últimos 50 anos com o desenvolvimento exponencial da tecnologia tornou-se possível um maior conhecimento de materiais de origem natural, como o colagénio e o quitosano, e a utilização de biomateriais sintéticos, como os metálicos ou ligas metálicas e ainda os compósitos. O processo de fabrico envolve passos importantes como a selecção de materiais e análise das reacções provocadas no organismo (2).

Dos biomateriais conhecidos, os polímeros naturais e sintéticos (orgânicos ou inorgânicos) são a classe que oferece mais versatilidade nas suas propriedades. Como a própria palavra polímero indica (do grego: *poly* - muito e *meros* - parte) a característica que distingue os polímeros dos outros materiais é a sua longa cadeia molecular, formada por unidades estruturais mais pequenas. A cadeia principal é constituída por átomos de carbono à qual se encontram ligados átomos orgânicos ou inorgânicos. O colagénio ($C_2H_5NOC_5H_9NOC_5H_{10}NO_2$) é constituído apenas átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto e por isso considerado puramente orgânico enquanto a hidroxiapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) é exemplo de um compósito inorgânico muito utilizado como biomaterial (2). Geometricamente as moléculas podem ser lineares, ramificadas ou tri-dimensionais. (1)

A generalização do uso de biomateriais na medicina ao longo do séc. XX deve-se, em grande medida, ao desenvolvimento dos polímeros como biomateriais. Em 1955 o polímero polidimetilsiloxano (silicone) tornou-se o primeiro elastómero a ser implantado no corpo humano como *shunt* no tratamento da Hidrocefalia (1).

As décadas de 40, 50 e 60 ficaram não só marcadas pela exploração das propriedades químicas e físicas dos polímeros mas também pelo conhecimento mais profundo dos seus mecanismos de biodegradação e de promoção de reacções positivas nos tecidos biológicos envolventes. Na década de 70 os polímeros foram utilizados com sucesso nos primeiros sistemas de libertação controlada de fármacos por adesivos transdermais (ver figura 1) (1).

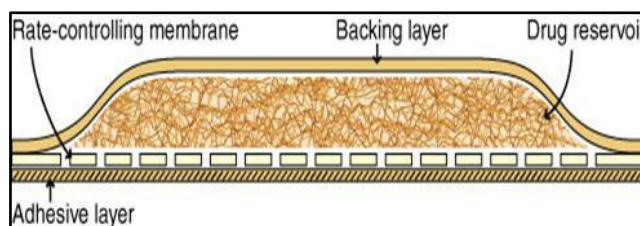


Figura 1 – Membrana adesiva transdermal (3)

As últimas décadas têm sido pautadas pela optimização e desenvolvimento de diferentes tecnologias de polímeros, bem como, pelo desenvolvimento da Engenharia de Tecidos. Esta área procura utilizar os biomateriais não como meros substitutos mas como agentes activos no auxílio à regeneração do tecido biológico (1). O recente aprofundamento no estudo das interacções entre polímeros e tecido biológico permite a definição de novas estratégias para a utilização destes biomateriais diminuindo a resposta negativa do organismo (4).

1.2 Gelatina

A maioria dos trabalhos desenvolvidos na área dos polímeros para a medicina é baseada em polímeros sintéticos, pela maior facilidade no processamento e controlo das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Os polímeros de origem natural, por outro lado, apresentam a vantagem de maior biocompatibilidade. Como exemplo, fibroína da seda e a gelatina são dois dos polímeros naturais mais utilizados em investigação na área dos biomateriais (5).

Os primeiros relatos de tentativas de produzir misturas com propriedades de gel remontam ao séc. XVII. Desde 1700 que a palavra “gelatina” (do latim: *gelatus* – duro, congelado) é utilizada nas línguas europeias. No final do séc. XIX a gelatina começou a ser utilizada nas placas de fotografia, que antecederam os filmes fotográficos. Desde então a indústria da gelatina tem sofrido um enorme desenvolvimento fortemente impulsionado pelo crescente número de aplicações (6).

A gelatina é um derivado do colagénio, em muito semelhante na composição e propriedades biológicas. Cerca de 90% da sua composição são proteínas, 2% sais minerais e o restante água. Possui características únicas como a capacidade de gelificar e alta elasticidade. A sua principal aplicação actualmente é na indústria alimentar seguida pela indústria farmacêutica (6). A gelatina apresenta grandes vantagens como o seu baixo custo de produção, comparando por exemplo com o do colagénio (6).

A produção de gelatina começa pelo pré-tratamento das matérias-primas, de origem animal, após o qual se dá a extracção do colagénio que sofrerá uma serie de tratamentos em água (hidrólise do colagénio) obtendo-se a gelatina que ainda passará por etapas de purificação e secagem até ao resultado final (6). Todo este processo encontra-se regulado por normas, a gelatina utilizada para fins médicos é produzida segundo as normas para consumo alimentar e ainda sob as directivas para os produtos médicos. A *European Pharmacopoeia* exige que a gelatina produzida cumpra rigorosos requisitos físicos, químicos e microbiológicos para poder ser comercializada com fins médicos (6).

A gelatina pertence à classe dos hidrocolóides, sistemas em que as partículas coloidais se encontram dispersas em água. Estes sistemas dependem da quantidade de água disponível e da temperatura podendo assumir os estados de gel, sólido ou líquido mediante a variação destes parâmetros (6). No caso da gelatina outros solventes poderão ser utilizados para obter uma dispersão coloidal, como o 2,2,2-trifluoroetanol (7).

A gelatina é um polielectrólito que possui grupos ionizáveis. Esta característica distingue a gelatina dos polímeros sintéticos, pois estes são geralmente não iónicos. Os grupos funcionais carboxilo e amina podem ser ionizados por agentes ácidos ou básicos. Numa solução aquosa, esta ionização dá origem a um poli-ião carregado acompanhado por contra-íões (7).

A gelatina é formada por três cadeias polipeptídicas que formam entre si um tripla hélice por ligações de pontes de hidrogénio. Acima da temperatura de gelificação, aproximadamente 30°C, ocorre a quebra destas ligações e a consequente desnaturação da tripla hélice (7) (8). Solventes orgânicos como o 2,2,2-trifluoroetanol ou o ácido fórmico foram testados para a dissolução da gelatina (5) (7). Estes solventes deixam resíduos que podem ser tóxicos por degradação e por isso o solvente mais biocompatível será a água. (9)

Quando se desenvolvem trabalhos com gelatina terá de se ter em conta a degradação que esta pode sofrer durante o seu processamento. A degradação da gelatina está relacionada com dois fenómenos, o desdobramento das cadeias que constituem a gelatina e hidrólise (10). A temperatura também possui um papel relevante. A degradação da gelatina está relacionada não só com a temperatura à qual a dissolução é efectuada mas também pelo tempo a que está sujeita a essa temperatura e ao solvente utilizado. No solvente importarão o seu tipo e concentração de sais iónicos. Todas estas variáveis tornam difícil a previsão do grau de degradação da gelatina (10).

As aplicações da gelatina vão muito além da indústria alimentar. Na medicina a gelatina é utilizada em cápsulas de medicamentos, protegendo-os contra a luz e oxigénio e permitindo que sejam armazenados durante mais tempo. Após ingestão, a gelatina pode ser utilizada como barreira para libertação controlada do fármaco. Na medicina cirúrgica, a gelatina é utilizada em esponjas que sustentam hemorragias e que são posteriormente absorvidas pelo corpo humano. Outra aplicação da gelatina é na medicina de urgência, onde os chamados *plasma expanders* ou substitutos de volume sanguíneo são utilizados quando o paciente perde muito sangue e é necessário equilibrar o seu volume sanguíneo. Estes substitutos são posteriormente absorvidos pelo organismo sem deixar resíduos (6).

1.2.1 Electrofiação de Gelatina

Electrofiação (do inglês: *electrospinning*) é uma técnica que permite a obtenção de micro e nano fibras por aplicação de um campo eléctrico.

O solvente ideal para gelatina com fins médicos é a água, pela inexistência de resíduos tóxicos na sua degradação, mas à temperatura ambiente é usualmente impossível obter uma viscosidade que permita a electrofiação da solução. Isto acontece porque à temperatura ambiente ocorre a formação da estrutura 3D da gelatina, que lhe confere uma alta viscosidade. É necessário por isso que a electrofiação seja feita acima da temperatura de gelificação (8).

Zhang e os seus colaboradores (9) estudaram o impacto da temperatura e da concentração de gelatina na viscosidade das soluções aquosas de gelatina. Como seria de esperar soluções com concentrações mais elevadas de gelatina a temperaturas mais baixas são as que apresentam viscosidade mais elevada. Foi igualmente observado que para uma concentração fixa a diminuição da viscosidade resulta de uma quebra as ligações de hidrogénio entre cadeia moleculares devido ao aumento da temperatura. No caso da temperatura fixa, a maior quebra na viscosidade deu-se entre os 40 e 30% de gelatina.

Diferentes estudos ilustraram a possibilidade de produzir fibras com gelatina através de electrofiação (7) (8) (9). Para obter fibras óptimas sem *beads* vários parâmetros têm de ser considerados, nomeadamente parâmetros de processo como o campo eléctrico aplicado ou as condições ambiente e parâmetros de sistema como as propriedades intrínsecas da solução (11).

Sabe-se que a viscosidade, a densidade de carga e a tensão superficial da solução são factores determinantes. Por exemplo, uma baixa viscosidade da solução de gelatina está normalmente associada à formação de *beads*. De facto, abaixo de um dado limiar de

viscosidade, não se observa electrofiação mas sim *electrospraying* (produção de gotas/*beads* e não de fibras). Quando fibras apresentam *beads* é sinónimo que esse limiar não foi ultrapassado completamente (12).

Por outro lado, quando a densidade de carga é elevada as *beads* desaparecem (domínio da electrofiação), estando a este facto relacionado com o campo aplicado e numa menor escala com a condutividade da solução. A densidade de carga pode ser controlada por cargas de polaridade igual ou oposta à que o jacto carrega, consoante se queira aumenta-la ou diminui-la (12).

A tensão superficial depende dos polímeros e solventes utilizados no processo de electrofiação (12). Com um coeficiente maior de tensão superficial o campo aplicado terá de ser mais elevado para quebrar o equilíbrio electrostático.

1.3 Líquidos Iónicos

Líquido iónico é por definição um líquido composto por iões. As propriedades destes líquidos enquanto solventes diferem dos solventes orgânicos ou dos aquosos. No início do séc. XX o primeiro composto a baixas temperaturas foi sintetizado contrariando a ideia de que estes compostos estariam apenas confinados a aplicações a altas temperaturas. Só nos anos 80 os líquidos iónicos com pontos de fusão baixos foram propostos como solventes. No presente existem cerca de 500 compostos sintetizados e virtualmente este número poderá não ter limite. As suas propriedades únicas advêm da estrutura e interacção dos iões, normalmente são compostos por catiões orgânicos grandes e assimétricos e aniões que poderão ser orgânicos ou inorgânicos. Os catiões mais comuns são os baseados na molécula de imidazólio ($C_3H_4N_2$) contendo um ou mais grupos alquila (C_nH_{2n+1}) (13) (14).

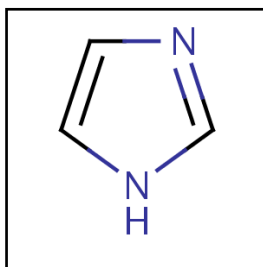


Figura 2 – Grupo imidazólio (15)

Estes líquidos possuem pressão de vapor desprezável, um intervalo grande entre o ponto de fusão e o de ebulição e densidade superior à da água. São miscíveis com um elevado número de compostos de polaridades distintas e podem dissolver compostos orgânicos e

inorgânicos. As suas interacções iónicas resultam na miscibilidade com substâncias polares e a presença do grupo alquilo no catião determina a sua solubilidade em substâncias menos polares (13) (14).

Para uma substância ser classificada como líquido iónico à temperatura ambiente (Room Temperature Ionic Liquids) o seu ponto de fusão deverá ser inferior a 100°C. Os factores mais importantes para a definição deste ponto são a distribuição de carga nos iões, a simetria dos iões, a capacidade de se ligar a hidrogénios e as interacções de van der Waals. A maioria dos líquidos iónicos tem a sua densidade no intervalo $[1,0-1,6] \text{ gcm}^{-3}$, decrescendo com o aumento em comprimento da cadeia alquilo, e viscosidade superior à dos solventes orgânicos. A tensão superficial dos LIs é por norma inferior à da água ($72 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ a 20°C), à medida que a cadeia alquilo aumenta o valor de tensão superficial de um dado líquido iónico diminui (13) (14).

Os líquidos iónicos são conhecidos por serem *designer solvents*, isto é, podem ser sintetizados para responder às necessidades específicas de uma dada aplicação. Tal é possível através da escolha judiciosa do catião e do anião que o constituem. Por exemplo, uma ligeira alteração no comprimento do grupo alquilo no catião gerará dois compostos com propriedades físico-químicas diferentes (13).

1.4 Ion Jelly®

O Ion Jelly® é um material que combina de forma inovadora as potencialidades morfológicas da gelatina e as químicas dos líquidos iónicos. A gelatina abaixo da temperatura de gelificação oferece ao Ion Jelly® a resistência mecânica necessária para usufruir das propriedades condutoras dos líquidos iónicos. O Ion Jelly® foi desenvolvido por Vidinha *et al* e apresenta diferentes características que potenciam diferentes aplicações (16).

A interacção dos LI com a gelatina dar-se-á principalmente por pontes de hidrogénio e a água terá um papel estabilizador na formação do Ion Jelly® pois não foi observada gelificação quando apenas os líquidos iónicos foram utilizados como solvente.

1.4.1 Electrofiação de Ion Jelly®

Como já foi referido, existem inúmeros trabalhos relatando a electrofiação de soluções de gelatina com os mais variados solventes. Também os líquidos iónicos foram reportados como solventes de soluções para electrofiação. Por exemplo, Viswanathan e colaboradores demonstraram a possibilidade de utilizar líquido iónico para obter fibras de celulose e celulose

com hepariana (17). Neste caso, foi apenas utilizado como solvente de electrofiação e sendo removido após a formação das fibras. O potencial condutor dos líquidos iónicos foi estudado por Lu *et al* onde dimensão, morfologia e condutividade de fibras de um polímero e LI foram analisadas (18). As consequências para o processo de electrofiação da adição de LI, mais carga presente nas soluções, foram já relatadas por diferentes autores. (19), (20) e (21)

A utilização de líquidos iónicos como solventes para electrofiação abre portas ao uso de novos polímeros, limitados em número pelos solventes com capacidade de dissolução existentes (17). Como referido anteriormente, a formação de fibras mais pequenas e sem *beads* está relacionada com a densidade de carga na solução. Com a adição de líquido iónico, ocorre um aumento de carga o que irá facilitar a electrofiação (19).

A electrofiação de Ion Jelly® foi já alcançada com sucesso pelo grupo que desenvolveu este material. Como se observa na figura 3 as fibras de Ion Jelly® produzidas apresentavam ainda *beads*, pouca uniformidade e diâmetros elevados.

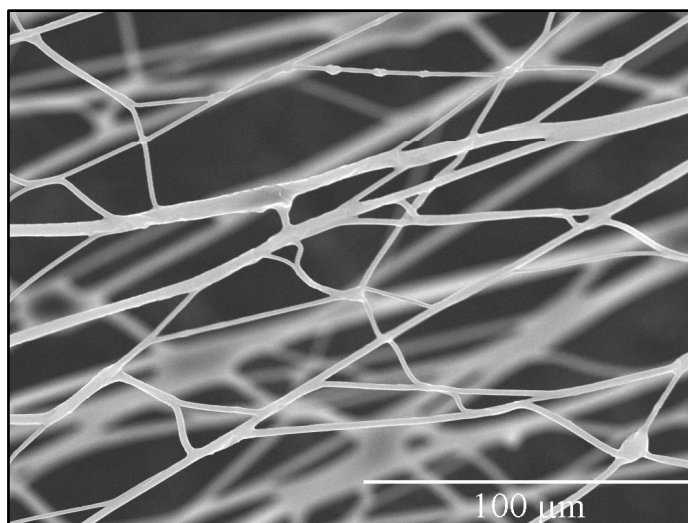


Figura 3 – Fibras de Ion Jelly®

1.5 Aplicação de Líquidos Iónicos na Química Verde

Na *química verde* os processos químicos não utilizam nem geram substâncias nocivas. Pelas suas propriedades únicas os LIs apresentam-se como alternativas aos materiais utilizados em sistemas de armazenamento de energia (14).

Tabela 1 – Propriedades dos LIs ideais para uso em baterias (14)

1. À temperatura ambiente apresentam-se no estado líquido
2. Resistência térmica, não inflamáveis e não voláteis
3. Grande *janela* electroquímica
4. Elevada condutividade
5. Estabilidade química

Nos últimos anos, baterias recarregáveis de lítio, condensadores electroquímicos e células de combustível têm sido desenvolvidas com recurso a líquidos iónicos (22).

Como exemplo, o objectivo na optimização de baterias de lítio consiste não só na redução dos componentes inflamáveis mas igualmente na melhoria da sua capacidade. Soluções que removem estes componentes foram já propostas com recurso a electrólitos poliméricos (saís de lítio e um polímero), no entanto verifica-se que à temperatura ambiente a sua condutividade é baixa. O funcionamento destas membranas de electrólitos poliméricos é baseado na permuta de prótons através da membrana polimérica ou compósita. A adição de líquidos iónicos aumenta a sua condutividade (22).

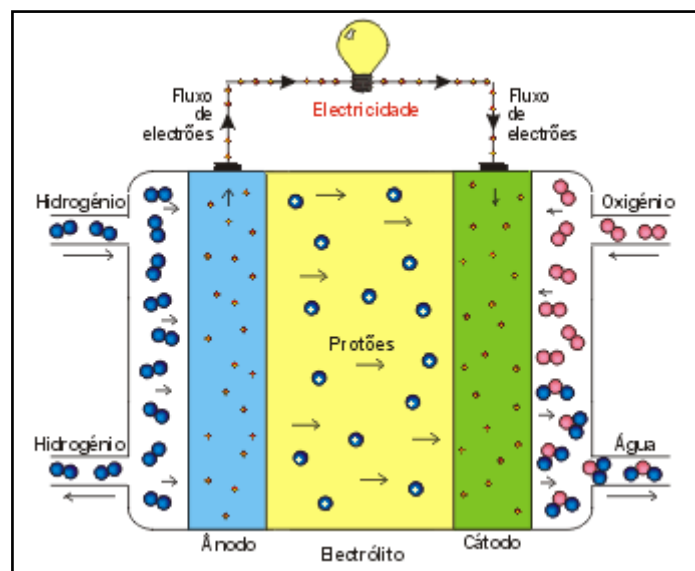


Figura 4 - Esquematização de uma membrana de permuta protónica (23)

Shin e seus colaboradores (24) desenvolveram um electrólito polimérico com PEO+LiTFSI com condutividade à temperatura ambiente de $\sim 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Com a adição do líquido iónico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ verificaram um aumento da condutividade para $\sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, valor muito próximo do mínimo necessário para o funcionamento de baterias a temperatura ambiente.

2 Método de Caracterização

O método utilizado para analisar e caracterizar as amostras produzidas neste trabalho foi a Microscopia Electrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*). Também foi utilizada a Microscopia Óptica mas através das imagens obtidas não foram retiradas conclusões sobre dimensões das fibras, o equipamento utilizado foi um microscópio Olympus BH com modo de reflexão e de transmissão.

A microscopia electrónica de varrimento é utilizada para obter imagens de alta resolução de uma dada superfície.

Um feixe de electrões é emitido de um cátodo de tungsténio e acelerado através de um ânodo. O tungsténio é utilizado por ser um metal de elevado ponto de fusão e baixa pressão de vapor, permitindo o aquecimento para a emissão de electrões. O feixe de electrões possui normalmente energia entre os 0,5keV e os 40keV e é focado por uma ou mais lentes condensadoras de diâmetro [0,4-5]nm. Este feixe atravessa pares de bobinas e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. Amostras sólidas não metálicas a analisar são cobertas por uma camada de material condutor, que neste trabalho foi de ouro. As amostras foram cobertas num evaporador *Poloron SC502*. Depois de cobertas, e colocadas no suporte próprio, o feixe de electrões interage com a amostra, perdendo energia por dispersão e absorção em volume (volume de interacção) dentro da superfície da amostra. Variações deste volume dependem da energia dos electrões, número atómico da amostra e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de electrões e a amostra traduz-se numa emissão de electrões e radiação electromagnética. A imagem é produzida através da detecção desta emissão. O microscópio utilizado neste trabalho foi o *ZEISS DSM 962* (25).

3 Materiais e Procedimentos

3.1 Materiais

Tabela 2 - Gelatinas utilizadas e fornecedores

Nome do Produto	Fornecedor	M _w
Gelatina CULTIMED 403902	CULTIMED	-
Gelatina GELITA 660042	GELITA	10000 a 16000 g/mol
Gelatina GELITA 660043	GELITA	7000 g/mol
Gelatina GELITA 660044	GELITA	3000 g/mol
Gelatina GELITA 660046	GELITA	9000 a 13000g/mol

Tabela 3 – Solventes utilizados e fornecedores

Nome do Produto	Fornecedor
[C ₂ OHmim][BF ₄]	io-li-tec
[C ₂ OHmim][Tfo]	io-li-tec
[bmim][dca]	io-li-tec
[bmim][FeCl ₄]	io-li-tec
Glicerol	Sigma-Aldrich®
Água Destilada	DCM FCT-UNL

Diferentes líquidos iónicos foram utilizados neste trabalho.

O líquido iónico 1-(2-hidroxietil)-3-metil- imidazólio tetrafluoroborato [C₂OHmim][BF₄] tem como formula química C₆H₁₁ON₂BF₄ e a sua estrutura é representada na figura 5 (26) (27) (28).

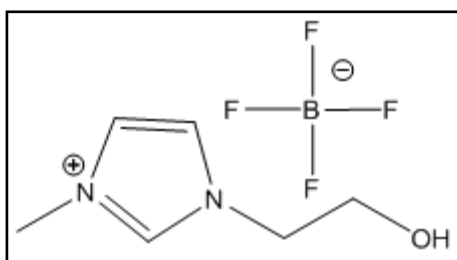


Figura 5 – Estrutura química de [C₂OHmim][BF₄]

O líquido iónico 1-(2-hidroxietil)-3-metil- imidazólio trifluorometanosulfonato [C₂OHmim][Tfo], formula química C₇H₁₁F₃N₂O₄S, difere de [C₂OHmim][BF₄] no anião que o constitui. O anião BF₄⁻ apresenta uma elevada miscibilidade em água (29) e portanto as diferenças nos resultados com estes dois líquidos iónicos estarão associadas ao anião.

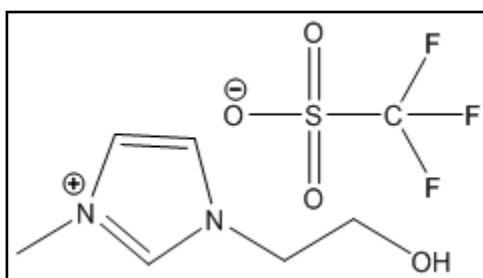


Figura 6 - Estrutura química de [C₂OHmim][Tfo]

1-butil 3-metil imidazólio tetracloroferrato [bmim][FeCl₄], formula química C₈H₁₅FeCl₄N₂, apresenta características magnéticas devido à presença do elemento ferro (30).

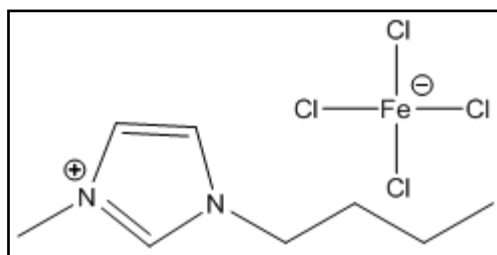


Figura 7 - Estrutura química de [bmim][FeCl₄]

1-butil 3-metil imidazólio dicianamida [bmim][dca], formula química C₁₀H₁₅N₅, possui o anião dicianamida uma base de Lewis que dissolve metais de transição, como o ferro, pela formação de aniões complexos. Poderá então ser utilizado em simultâneo com o líquido iónico [bmim][FeCl₄] ao contrário dos líquidos iónicos com os aniões BF₄⁻ ou Tfo⁻ que são bases de Lewis fracas (31).

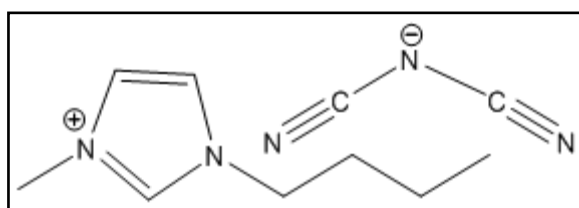


Figura 8 - Estrutura química de [bmim][dca]

3.2 Preparação de Soluções

Neste trabalho foram produzidos dois tipos de soluções, soluções aquosas de gelatina e soluções aquosas de gelatina com adição de líquidos iónicos.

Para as soluções aquosas aqueceu-se previamente água destilada a cerca de 50°C. A adição da gelatina em pó foi feita gradualmente à água destilada sujeita a aquecimento e agitação magnética, para evitar a formação de grumos. As soluções foram deixadas no agitador durante cerca de 1h30 até se observar dissolução total da gelatina e homogeneidade.

Na preparação das soluções aquosas de gelatina com líquidos iónicos (Ion Jelly®) foi seguido o procedimento descrito para as SAG com mais um passo, o da adição do líquido iónico à água destilada antes de dissolver a gelatina.

3.3 Montagens de Electrofiação

Electrofiação é o termo utilizado para o processo que utiliza forças electrostáticas para a produção de fibras. O papel das forças electrostáticas é substituir as forças mecânicas convencionais utilizadas para formar o jacto de solução e reduzi-lo a fibras micro e nanométricas. É uma técnica utilizada desde o início do séc. XX (32).

Neste trabalho uma bomba de infusão KDS100 foi utilizada para controlar o fluxo de saída da solução num sistema seringa+agulha ligado à saída positiva de uma fonte de alimentação *Glassman EL 30kV*. O jacto acelerado é atraído pelo colector ligado à *terra* da fonte de alimentação, onde as fibras são recolhidas.

A montagem para electrofiação foi executada dentro de uma caixa com dimensões (*LarguraxAlturaxProfundidade*) aproximadas de (100x75x60)cm o que permitia controlar as condições ambiente com o uso de uma lâmpada térmica para o ajuste da temperatura e de um desumidificador comercial.



Figura 9 - Sistema de bombeamento da solução (1. Bomba de Infusão KDS100 2. Seringa+Agulha 3. Anel Condutor)



Figura 10 - Montagem Electrofiação (1. Motor com Colector 2. Painel Condutor Fixo 3. Lâmpada térmica)

4 Desenvolvimento de um processo de Electrofiação para Soluções Aquosas de Gelatina

Poucos trabalhos foram até hoje publicados em que o solvente para a gelatina seja unicamente água (9). Os poucos trabalhos realizados neste campo com soluções aquosas de gelatina justificam-se pelas dificuldades que advém da gelificação da gelatina a temperatura ambiente. Neste trabalho primeiro objectivo foi o de definir limites de concentração de gelatina, parâmetros de electrofiação e condições ambientais para que fosse possível a electrofiação de soluções aquosas de gelatina.

Para a preparação de soluções aquosas de gelatina foi utilizada uma gelatina distribuída pela CULTIMED de elevado peso molecular. O peso molecular da gelatina está relacionado com o tamanho das cadeias, logo influenciará as propriedades físicas nomeadamente a viscosidade da solução aquosa a uma dada temperatura (33).

As primeiras soluções produzidas possuíam as concentrações descritas na tabela 4. Tendo em conta que a maior quebra de viscosidade para a gelatina ocorrerá entre os 30% e 40% (9), optou-se por produzir também uma solução intermédia com concentração de 35%. As soluções aquosas apresentavam uma cor amarelada e foi possível observar uma diferença na viscosidade entre as soluções de maior e menor concentração.

Tabela 4 – SAG de diferentes concentrações produzidas

	Solvente	Concentração Gelatina
#1	100% v/v Água	10% w/v
#2	100% v/v Água	20% w/v
#3	100% v/v Água	30% w/v
#4	100% v/v Água	35% w/v
#5	100% v/v Água	40% w/v
#6	100% v/v Água	50% w/v

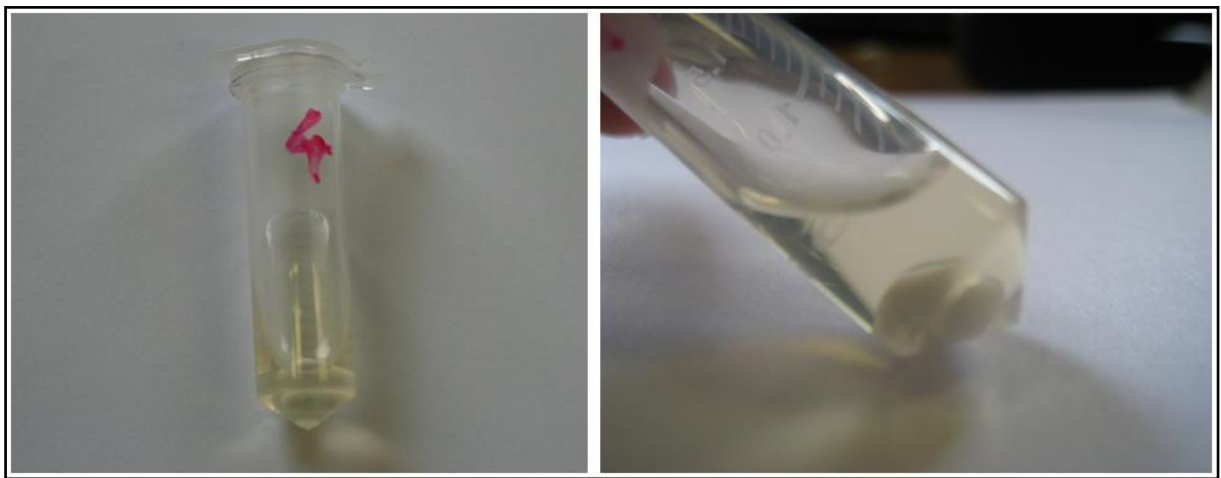


Figura 11 – SAG com 35%w/v gelatina

4.1 Electrofiação

Para que fosse desde logo possível definir alguns parâmetros de electrofiação com soluções aquosas de gelatina, efectuou-se uma montagem com um colectador estático (painel condutor 20x20cm) paralelo ao anel condutor em torno da seringa e com uma agulha de diâmetro interno 0,413mm (ver figura 9). Mesmo testando diferentes parâmetros não foi possível obter fibras das soluções de 10 e 20%w/v. Para estas soluções não se observou formação do cone de Taylor na ponta da agulha, o que indicará que a concentração de gelatina não permitia uma viscosidade suficiente. Com a solução a 30% w/v já foi observado o cone de Taylor e um feixe de saída, mas não foram recolhidas quaisquer fibras no colectador. Conclui-se que a uma concentração de 30%w/v ainda não se ultrapassava a fronteira que separa os processos de *electrospraying* e electrofiação. Com as soluções de 35, 40 e 50% w/v recolheram-se fibras no colectador estático.

As condições de electrofiação com que se obtiveram as fibras foram alteradas durante o processo para que fosse possível obter uma “janela” onde a electrofiação destas soluções é executável.

Tabela 5 – Intervalos de valores dos parâmetros de processo na electrofiação de SAG

Potencial Eléctrico	[15-18] kV
Distância Agulha - Colector	[20-25] cm
Fluxo	[0,2-1] mL/h
Temperatura Ambiente	>35°C
Humidade	~30%

Depois de atingir o primeiro objectivo e obter fibras de soluções aquosas de gelatina, foi possível modificar e testar, por exemplo, os parâmetros de electrofiação para avaliar quais permitiam a recolha de um maior número de fibras e também em que condições eram recolhidas.

O sucesso da electrofiação depende não só de parâmetros intrínsecos ao processo (campo eléctrico ou potencial, fluxo de saída da solução, distância agulha – colector e condições ambiente) como das propriedades da solução (viscosidade, condutividade, tensão superficial) (32). Torna-se então pertinente testar estes parâmetros de forma a obter as fibras com as melhores características possíveis.

4.1.1 Collectores para recolha de fibras

Antes de testar os parâmetros acima referidos testou-se diferentes tipos de colector para determinar com qual se obteria maior deposição de fibras.

Na electrofiação, a solução é carregada na saída da agulha e é atraída até ao colector ligado a um eléctrodo com potencial inferior. Uma das vantagens deste processo é a manipulação das linhas de campo o que possibilita guiar as fibras ao longo do seu trajecto até ao colector. Utilizando um eléctrodo em forma de anel em redor da agulha e um colector quadrangular paralelo a esse anel atinge-se um campo eléctrico uniforme. Neste campo eléctrico as linhas são paralelas entre si e perpendiculares ao anel e colector, não interferindo na direcção tomada pelas fibras. As fibras recolhidas com este tipo de colector apresentam um aspecto não orientado que resulta de interacções entre as fibras, de pontos de contacto entre fibras que se fundem e de uma dispersão aleatória do feixe na chegada ao colector (32).

Existem estratégias para recolha de fibras mais orientadas que passam pela utilização de outro tipo de colectores. Para produzir fibras orientadas paralelamente, foi utilizado um motor que permite imprimir rotação ao colector onde as fibras são recolhidas.

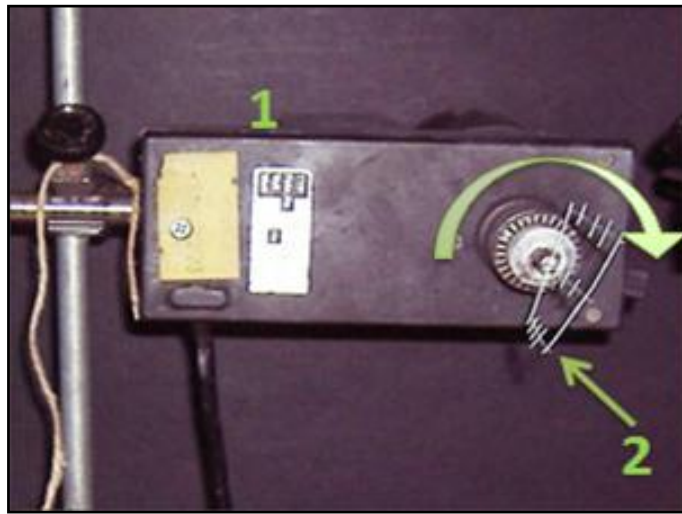


Figura 12 - Sistema de recolha das fibras (1.Motor 2. Colector Condutor)

Foram testados colectores condutores e não condutores (de plástico) para avaliar a sua influência.

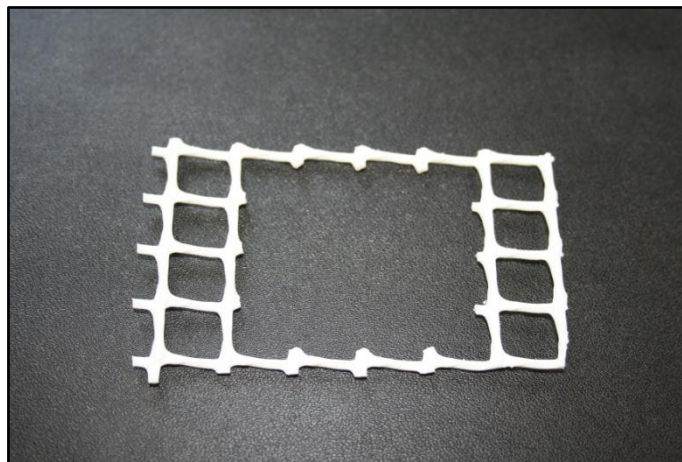


Figura 13 – Colector não condutor (plástico)

Os resultados com os dois tipos de colector diferiram muito. No caso do colector condutor, foi visível a acumulação de fibras ao longo do tempo de recolha, enquanto no de plástico praticamente nunca foi possível detectar fibras. A natureza do material influencia o resultado na electrofiação de soluções aquosas de gelatina, facto relacionado com a densidade de carga transportada pelo feixe. Estando este carregado, irá ser atraído para o colector condutor com potencial inferior o que não sucede ao colector de plástico pois electricamente é “invisível” ao feixe. Corroborando esta conclusão foi detectada deposição de fibras no motor

a que o colector plástico estava anexo, indicio que as fibras não foram atraídas para o colector.

4.1.2 Variação de potencial, fluxo de saída e distância agulha-colector

Para a análise da influência do potencial, fluxo de saída da solução e da distância agulha ao colector no processo de electrofiação será necessário que as propriedades da solução (viscosidade, condutividade, tensão superficial) se mantenham constantes. Assim, para esta análise foi determinado que a concentração de gelatina a utilizar fosse sempre 35%w/v, a concentração mínima para obter fibras electrofiadas. A montagem de electrofiação executada foi a da figura 10, com um colector condutor rotativo.

Tabela 6 - Parâmetros de processo da electrofiação de SAG para solução de concentração fixa

	% w/v Gelatina	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha- Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade
#1	35	Rotativo Condutor	15kV	20 cm	0,2mL/h	>40°C	~20%
#2				25 cm			
#3			20kV	25 cm	0,1mL/h		
#4				30 cm			



Figura 14 – Fibras obtidas nas condições (20kV, 25cm, 0,1mL/h) – Imagem MO

Não foi possível electrofiar a 20kV para uma distância de 20cm concluindo-se que quando existe um aumento do potencial, a distância entre a agulha e o colector também terá de ser aumentada. Com um maior potencial (campo eléctrico aplicado) as cargas na solução

sofrem uma força eléctrica maior, $F_e = |q|E$, em que q é a carga total e E o campo eléctrico (34). Foi verificado ao longo do procedimento que quando o potencial aplicado era gradualmente incrementado sem modificar a distância agulha-colector, o sistema apresentava uma maior instabilidade devido ao aumento da força eléctrica. O aumento do potencial permitirá ao feixe de solução percorrer uma maior distância, caso exista margem de segurança para este aumento. A utilidade deste fenómeno encontra-se no caso de, por exemplo, o solvente não evaporar na distância a que se está a realizar a electrofiação.

O fluxo de saída da agulha utilizado para a electrofiação a 15kV foi superior ao utilizado a 20kV. A força exercida pelo campo a 15kV será inferior ao de 20kV o que resultará numa menor força de atracção para o colector. Constatou-se que a diminuição desta força resultava numa gelificação da solução na agulha que poderia ser contrariada aumentando um pouco o fluxo para evitar o entupimento da agulha. Como consequência o cone de Taylor formado apresentava dimensões maiores, pois dava-se maior acumulação de solução, e foi necessário por vezes retirá-lo com o auxílio de uma espátula.

As fibras obtidas para os quatro conjuntos de parâmetros observadas ao MO apresentavam tamanhos na mesma ordem de grandeza, unidades de micrómetro, e também apresentavam uniformidade. Conclui-se que as alterações produzidas nos parâmetros campo eléctrico, fluxo e distância agulha-colector não alteram significativamente as fibras electrofiadas de SAG.

4.1.3 Variação da concentração de gelatina na solução

As propriedades da solução (viscosidade, condutividade, tensão superficial) podem ser alteradas com a utilização de concentrações diferentes de gelatina, foram escolhidas as concentrações 35, 40 e 50%w/v. Para que a influência destas propriedades no processo de electrofiação e nas fibras resultantes fosse determinado os parâmetros da electrofiação foram os mesmos para as três soluções. A ligeira variação do potencial explica-se pela necessidade de compensar a maior viscosidade da solução de 50%w/v.

Tabela 7 - Parâmetros de processo da electrofiação de SAG para soluções de diferentes concentrações

	% w/v Gelatina	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha- Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade
#1	35	Rotativo Condutor	15kV	20 cm	0,2 mL/h	>40°C	~20%
#2	40		17kV			>50°C	~10%
#3	50						

Observando as fibras produzidas ao MO, verificou-se desde logo que se apresentavam uniformes e com um diâmetro na ordem das unidades de micrómetro.

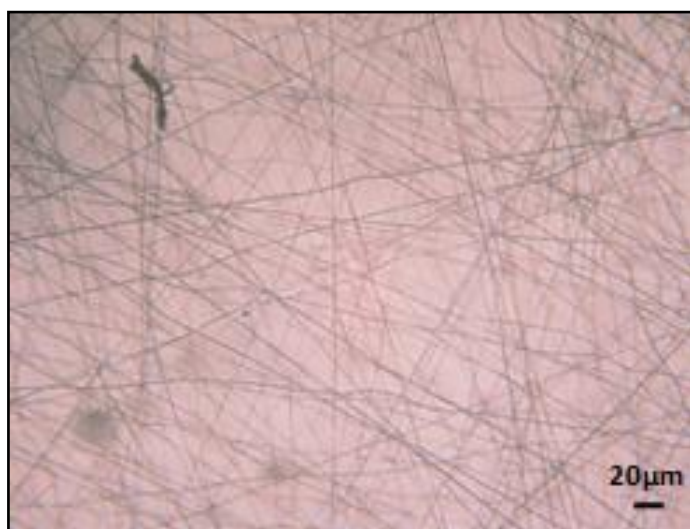


Figura 15 - Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 35% w/v – Imagem de MO

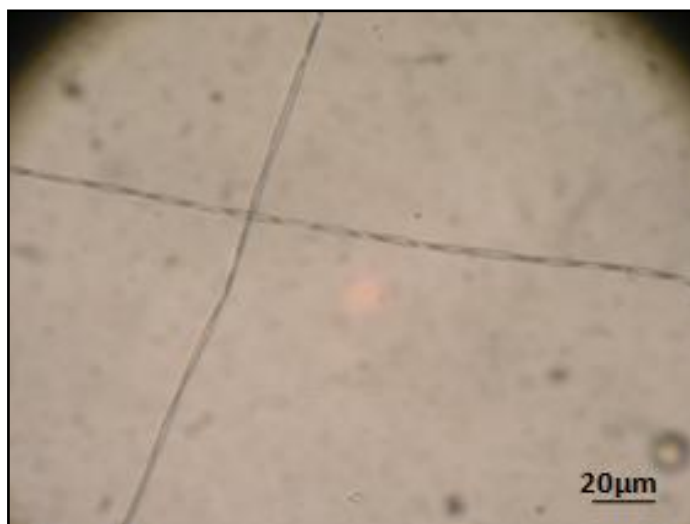


Figura 16 – Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 40% w/v – Imagem de MO

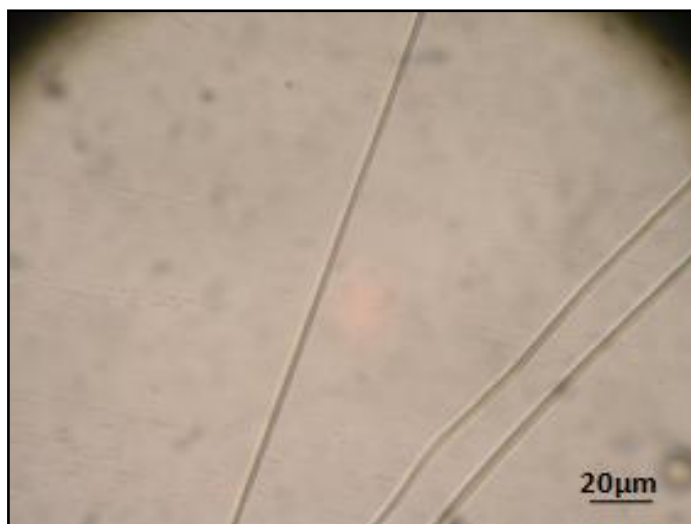


Figura 17 - Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina 50% w/v – Imagem de MO

Na figura 15 é possível observar uma maior deposição de fibras que nas figuras 16 e 17 o que se justificará pela menor concentração de gelatina e assim menor viscosidade que facilita o processo da electrofiação. Tal como constataram por Zhang *et al* (9) a viscosidade das soluções acima de 40% w/v é maior, sendo mais difícil quebrar o equilíbrio electrostático para a electrofiação ao que se acrescenta uma mais rápida gelificação da solução, o que também é impeditivo da electrofiação.

Como se constata na figura 16 as fibras com a solução de 40% w/v apresentam um enrolamento helicoidal. Este tipo de enrolamento macroscópico está relacionado com a quiralidade das moléculas de gelatina (35).

Assim como muitos biopolímeros a gelatina possui, abaixo da temperatura de gelificação, uma estrutura secundária helítica resultado das ligações de hidrogénio intramoleculares. Com variação da temperatura, composição do solvente ou pH essa conformação pode ser modificada. Teixeira *et al* estabeleceram um modelo teórico para a estrutura terciária (macroscópica) helicoidal de polímeros quirais sujeitos a um campo eléctrico externo (35). Segundo este modelo, para que um enrolamento como o observado na figura 16 aconteça a cadeia será necessariamente quiral e existirá um momento dipolar $\mathbf{p}(s)$ perpendicular à tangente da cadeia $\mathbf{u}(s)$, onde a variável s fornece a posição no comprimento L total da cadeia (35). O modelo prevê que o enrolamento está relacionado com o campo eléctrico e com a resistência da fibra ao enrolamento, que poderemos associar à viscosidade/concentração.

A uma dada viscosidade/concentração de gelatina ter-se-á um valor de \mathbf{E} a partir do qual se observará uma estrutura terciária helicoidal. No caso das soluções testadas é claro pela figura 16 que para a solução 40% w/v esse limiar foi atingido.

Para a solução de 35% w/v apesar de na imagem não ser claro, na observação directa ao MO foi possível observar enrolamento em algumas fibras. A esta viscosidade/concentração nestas condições não se poderá concluir que existe enrolamento generalizado. Na solução 50% w/v as fibras não apresentavam qualquer enrolamento que fosse visível ao MO, não sendo o campo eléctrico suficiente para provocar um enrolamento helicoidal. O potencial eléctrico utilizado para a electrofiação da solução 50% w/v foi de 17kV, um aumento significativo de potencial nas condições existentes (o tipo de fonte de tensão, materiais utilizados, etc) não seria aconselhável por motivos de segurança.

Assim, considerou-se que a concentração ideal a utilizar no seguimento do trabalho seria a de 40% w/v por permitir executar os procedimentos da técnica de electrofiação em segurança e apresentar resultados promissores.

4.1.4 Parâmetros Ambientais

Durante a electrofiação realizada foi necessário interromper algumas vezes a aquisição de fibras devido ao entupimento da agulha. O entupimento acontece devido à alta viscosidade da solução aquosa de gelatina. De forma a evitar a gelificação da gelatina na seringa e agulha a temperatura ambiente foi controlada através da utilização uma lâmpada térmica. Foi observado que com o aumento da concentração/viscosidade a temperatura também teria de ser mais elevada para permitir a formação de fibras. Por exemplo, para concentrações abaixo dos 40% w/v a electrofiação da solução nunca foi atingida abaixo dos 40°C, enquanto para soluções a 50% w/v a temperatura teria de estar sempre acima dos 55°C. Para além do sistema de aquecimento com a lâmpada, outros cuidados foram tomados durante o procedimento a fim de evitar a interrupção da electrofiação.

As soluções foram sempre pré-aquecidas até ao máximo de ~60°C antes de qualquer tentativa de electrofiação, foi estabelecida uma temperatura de aquecimento que permitisse obter uma viscosidade não impeditiva da electrofiação mas que fosse o mínimo possível para evitar degradação da cadeia de gelatina (10).

Para além das soluções, a seringa e agulha a utilizar também foram sempre pré-aquecidas em água destilada a temperatura aproximadamente de 50°C. Pretendia-se desde modo evitar a gelificação da solução em contacto com este material aquando da preparação da electrofiação.

5 Electrofiação de soluções aquosas de gelatina com líquido iónico - Ion Jelly®

Após a obtenção de fibras de gelatina, foi testada a possibilidade de adicionar líquidos iónicos às soluções aquosas de gelatina. O objectivo deste procedimento consistiu em atribuir diferentes propriedades às fibras de gelatina de modo a expandir o seu leque de aplicações.

5.1 [C₂OHmim][BF₄]

A principal característica dos líquidos iónicos que contém o anião BF₄⁻ é a sua miscibilidade com água (29). Por outro lado, os mesmos autores demonstraram que este anião confere elevada condutividade aos líquidos iónicos. (29). Os líquidos iónicos com o anel imidazol são o grupo líquidos iónicos mais estudado (36), (37), (38).

As primeiras soluções de Ion Jelly® foram produzidas nas seguintes condições

Tabela 8 – Soluções de Ion Jelly® produzidas com [C₂OHmim][BF₄]

	Solvente	Concentração Gelatina
#1	80% v/v Água, 10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	30% w/v
#2	80% v/v Água, 10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	40% w/v
#3	80% v/v Água, 10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	45% w/v
#4	90% v/v Água, 10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	35% w/v

As primeiras concentrações de líquido iónico escolhidas foram baixas para avaliar o comportamento da solução na electrofiação. As concentrações de gelatina escolhidas tiveram em conta os resultados na electrofiação de soluções aquosas de gelatina. Observou-se que com a adição de líquido iónico ocorria uma diminuição na viscosidade das soluções, comparativamente com as SAG para mesmas concentrações de gelatina.

O passo seguinte foi produzir fibras com estas novas soluções. Sabendo que com a adição do líquido iónico as propriedades da solução se alterariam alguns parâmetros de processo poderiam ter de ser ajustados.

Foram novamente testados os colectores condutores e não condutores anexos ao motor. Um painel de material condutor com aproximadamente 20x20cm fixo e paralelo ao anel em redor da agulha foi colocado depois do colector para recolha de fibras. Este painel fixo permitiu obter um campo eléctrico uniforme, de forma a não influenciar as fibras na sua

trajectória. Utilizando um colector de plástico (não condutor) e a solução com 10% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ e 40% w/v de gelatina não foi possível recolher fibras, como para as SAG. No colector condutor ocorreu a deposição de fibras para todas as soluções da tabela 9.

Uma concentração de 20% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ foi utilizada para testar diferentes concentrações de gelatina no Ion Jelly®.

Tabela 9 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com 20% v/v $[C_2OHmim][BF_4]$

	% v/v Líquido Iónico	% w/v Gelatina	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha- Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade
#1	20	30	Rotativo Condutor	15 kV	20 cm	0,50mL/h	>35°C	~20%
#2		40		18 kV		0,10mL/h		
#3		45						

Com a solução a 30% w/v não se obtiveram quaisquer fibras no colector, apenas se verificou *electrospraying*. O que corrobora as conclusões obtidas anteriormente, que a concentração mínima de gelatina CULTIMED para que haja electrofiação deverá ser superior a 30% w/v. Este valor mantém-se mesmo com a adição de líquido iónico. Obtiveram-se fibras na ordem da unidade de micrómetro para as concentrações 40 e 45% w/v de gelatina.

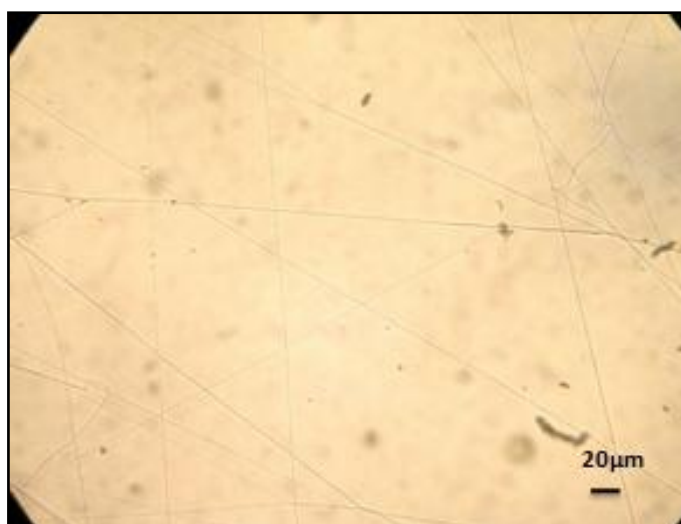


Figura 18 - Fibras electrofiadas da solução 40% w/v gelatina, 20% v/v de LI – Imagem de MO

Relativamente às condições ambiente para a realização de electrofiação, a adição de líquido iónico resulta em uma gelificação a temperaturas mais altas (por comparação a SAG),

o que permite que a electrofiação seja executada a temperaturas mais baixas. No entanto, não foi ainda possível a electrofiação à temperatura ambiente, dado que a temperatura de fusão da gelatina se encontra acima da temperatura ambiente. A humidade revelou-se um dos factores mais importantes, observando-se que as fibras obtidas com humidade mais alta (~35%) acabavam por colapsar. Este facto deve-se às propriedades do $[C_2OHmim][BF_4]$ (29). Quando a humidade é elevada as fibras ao longo da trajectória agulha ao colector não conseguem perder tão rapidamente a água que contém e consequentemente solidificar suficientemente ao longo do trajecto.

5.2 $[C_2OHmim][Tfo]$

Diferentes autores demonstraram que a adição do anião Tfo^- a uma dada solução tem como consequência um aumento da condutividade iónica (39) e (22).

Os parâmetros utilizados para a obtenção das fibras de $[C_2OHmim][Tfo]$ foram os seguintes

Tabela 10 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com $[C_2OHmim][Tfo]$

%w/v Gelatina	%v/v Líquido Iónico	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha- Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade
35	20	Rotativo Condutor	17,5 kV	20 cm	0,50mL/h	>35°C	~20%

O processo de electrofiação ocorreu sem registo de qualquer problema e foram recolhidas fibras no colector. É possível a utilização de $[C_2OHmim][Tfo]$ para obter Ion Jelly® electrofiado.

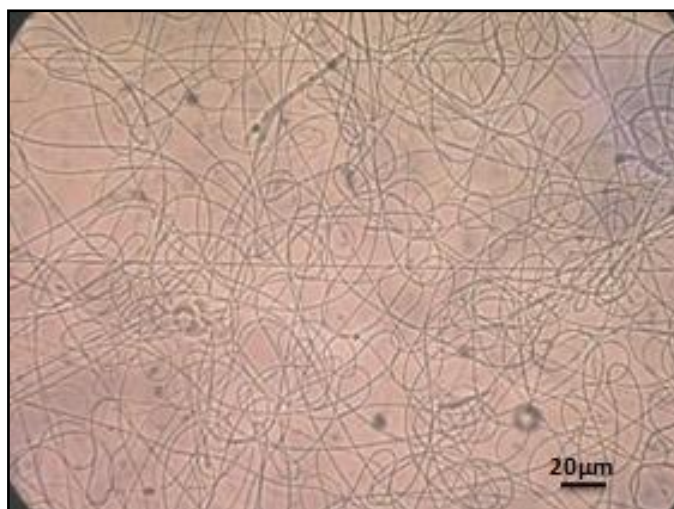


Figura 19 - Fibras electrofiadas de $[C_2OHmim][Tfo]$ - Imagem de MO

A mudança de anião não alterou significativamente quer os parâmetros de electrofiação quer a dimensão das fibras. De assinalar uma deposição mais desorganizada das fibras.

5.3 $[bmim][FeCl_4]$ e $[bmim][dca]$

Hayashi e colaboradores exploraram as propriedades magnéticas de $[bmim][FeCl_4]$, quando colocado junto a um magneto o LI é atraído pelo mesmo (30). O objectivo da utilização deste líquido iónico no contexto deste trabalho consistiu na avaliação da possibilidade de se poder utilizar um campo magnético para promover uma determinada orientação nas fibras de Ion Jelly®. Para tal foram testadas diferentes concentrações de $[bmim][FeCl_4]$ e gelatina, sintetizadas na tabela 12.

Tabela 11 - Soluções de Ion Jelly® produzidas com $[bmim][FeCl_4]$

	Solvente	Concentração Gelatina
#1	90% v/v Água, 10% v/v $[bmim][FeCl_4]$	40% w/v
#2	95% v/v Água, 5% v/v $[bmim][FeCl_4]$	20% w/v
#3	95% v/v Água, 5% v/v $[bmim][FeCl_4]$	25% w/v
#4	95% v/v Água, 5% v/v $[bmim][FeCl_4]$	30% w/v

Neste estudo foram testadas duas concentrações de LI, 5 e 10%v/v. A concentração de 10%v/v foi a primeira testada com 40%w/v de gelatina e observou-se que a solução apresentava alta viscosidade, o que não se tinha verificado com os outros LI. Testou-se então concentrações mais baixas de líquido iónico e de gelatina. Para a concentração de 5%v/v de

LI foi possível dissolver gelatina com concentrações de 20, 25 e 30%w/v e observar homogeneidade. As soluções apresentavam uma cor acastanhada, a mesma do líquido iónico.



Figura 20 – Solução de Ion Jelly® com [bmim][FeCl₄]

A electrofiação destas soluções foi testada para as três soluções com 5% v/v de LI com os parâmetros 18kV, 20cm, 0,15mL/h. Para que fosse possível electrofiar estas soluções verificou-se ser necessária uma temperatura ambiente elevada, mais elevada do que para concentrações de gelatina semelhantes e outros líquidos iónicos. A temperatura a que se realizou a electrofiação foi superior a 40°C e a humidade era aproximadamente de 30%.

Com concentração de 20%w/v de gelatina só se observaram gotas no colector estático, indicando que a concentração necessária para a electrofiação ainda não tinha sido ultrapassada. O mesmo aconteceu para a solução de 25%w/v. No entanto, para a concentração de 30%w/v de gelatina observou-se deposição de fibras no colector. Estas fibras foram obtidas com muita dificuldade, pois o cone de Taylor apresentava instabilidade e a quebra do equilíbrio electrostático não foi atingida de forma continua. Os resultados obtidos mostram que as propriedades de [bmim][FeCl₄] afectam de um modo claro a electrofiação do Ion Jelly®, sendo por isso necessário optimizar ainda os parâmetros para este tipo de solução. Ainda assim estes resultados abrem excelentes perspectivas pois ficou igualmente demonstrada a possibilidade de electrofiar Ion Jelly® com [bmim][FeCl₄].

A mistura de [bmim][FeCl₄] e [bmim][dca] com a adição de gelatina foi efectuada e observou-se que é possível dissolver gelatina nestes dois líquidos iónicos e obter uma solução homogénea.

A electrofiação da solução foi testada sem sucesso, as dificuldades na electrofiação de Ion Jelly® apenas com [bmim][FeCl₄] repetiram-se e não foi observado qualquer feixe de

saída do cone de Taylor. As concentrações testadas de líquidos iónicos variaram entre os 5 e 10% v/v para ambos os LI. A concentração de gelatina testada foi 20% w/v sendo que acima desta a solução se apresentava alta viscosidade.

6 SEM

6.1.1 Diferentes Concentrações de Líquido Iónico no Ion Jelly®

O líquido iónico utilizado na produção de Ion Jelly® para posterior electrofiação e análise por SEM foi o $[C_2OHmim][BF_4]$. Dos líquidos iónicos utilizados foi o mais testado e tendo-se obtido bons resultados foram produzidas as seguintes soluções

Tabela 12 - Soluções de Ion Jelly® produzidas com $[C_2OHmim][BF_4]$ para análise por SEM

	Solvente	Concentração Gelatina
#1	100% v/v Água	40% w/v
#2	90% v/v Água, 10% v/v $[C_2OHmim][BF_4]$	40% w/v
#3	80% v/v Água, 20% v/v $[C_2OHmim][BF_4]$	40% w/v
#4	70% v/v Água, 30% v/v $[C_2OHmim][BF_4]$	40% w/v

A concentração de gelatina escolhida foi 40% w/v pelos resultados já obtidos e as concentrações de líquido iónico foram escolhidas de forma a avaliar a influência do líquido iónico na morfologia das fibras.

Executou-se o procedimento de electrofiação com os seguintes parâmetros

Tabela 13 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® para análise por SEM

	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha – Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade	
#1	Condutor	18 kV	20 cm	0,20mL/h	>40°C	~15%	
#2				0,15mL/h	>35°C		
#3							
#4							

Os parâmetros de electrofiação foram escolhidos para que as fibras de diferentes soluções fossem recolhidas em condições semelhantes e assim permitir comparações baseadas

unicamente na variação da concentração de líquido iónico. O fluxo utilizado para as soluções #1 e #2 foi ligeiramente superior ao das soluções #3 e #4. Esta escolha teve em consideração a necessidade de fluxos mais altos para soluções mais viscosas, para evitar o entupimento da agulha, e de fluxos mais baixos para soluções menos viscosas, evitando perda desnecessária de solução. Os colectores consistiam em suportes condutores paralelos (figura 21) para que as fibras recolhidas ficassem suspensas entre eles.

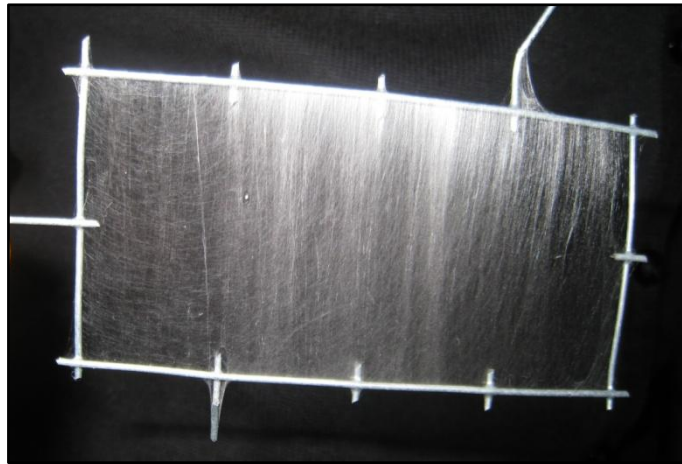


Figura 21 – Fibras recolhidas no colector condutor

As fibras obtidas foram secas em vácuo durante 48 horas. Após este período constatou-se que as fibras apresentavam uma cor mais branca, indicativo de existência da desidratação pretendida.

Imagens de SEM para as fibras electrofiadas das quatro soluções foram retiradas, as fibras foram observadas ainda suspensas nos colectores para uma observação fiel das suas propriedades morfológicas após recolha.

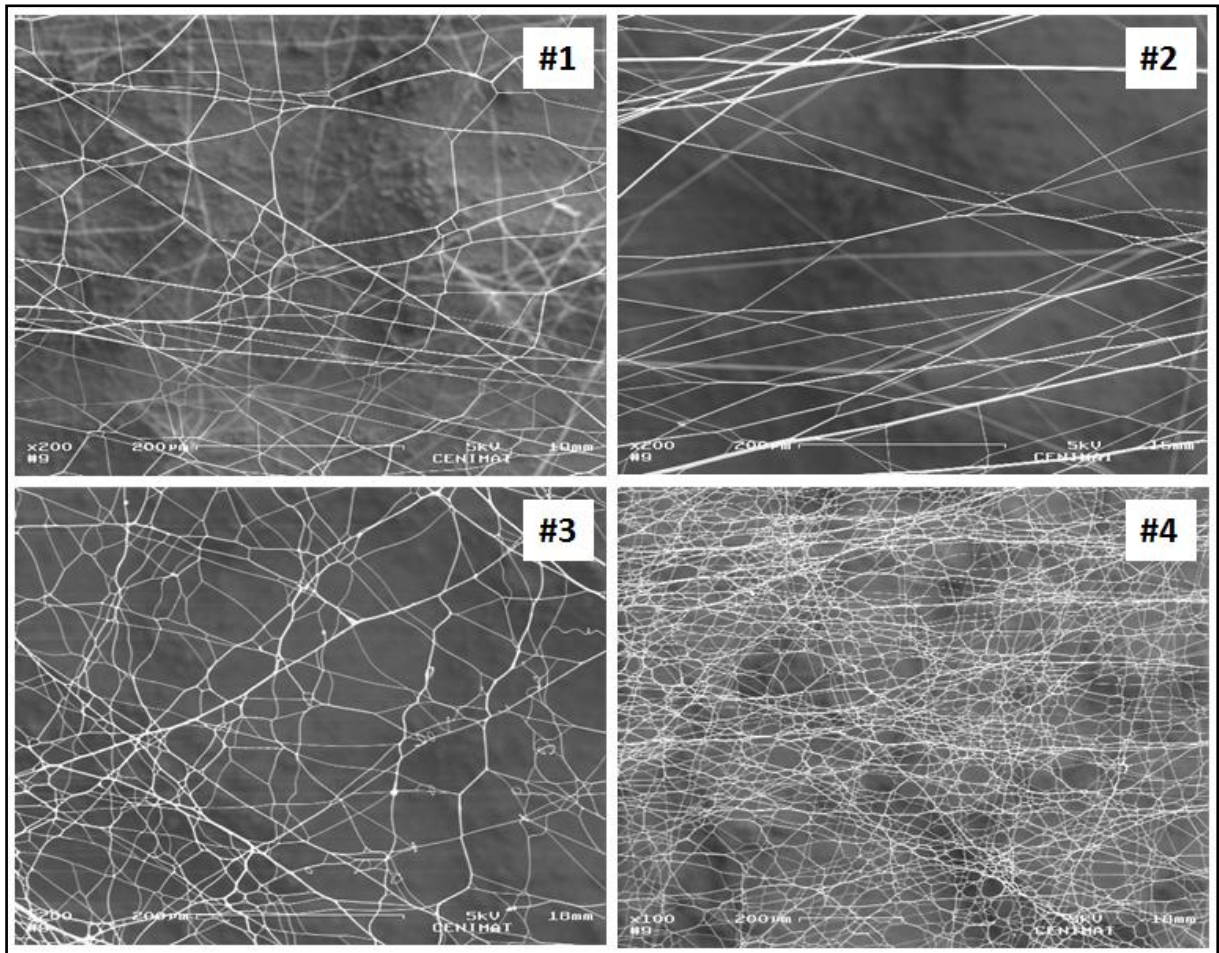


Figura 22 – Fibras de Ion Jelly® obtidas nas condições descritas na tabela 14 – Imagens de SEM

Em todas as imagens se constata o enrolamento já observado ao Microscópio Óptico. Este enrolamento espontâneo foi observado na electrofiação também de soluções aquosas de gelatina concluindo-se que os líquidos iónicos não o anularam.

As fibras nas imagens da figura 22 encontravam-se suportadas nas suas duas extremidades e por isso encontravam-se sob tensão. Com a libertação parcial (ou total) dessa tensão existe um relaxamento das fibras que passam a apresentar-se como na figura 23.

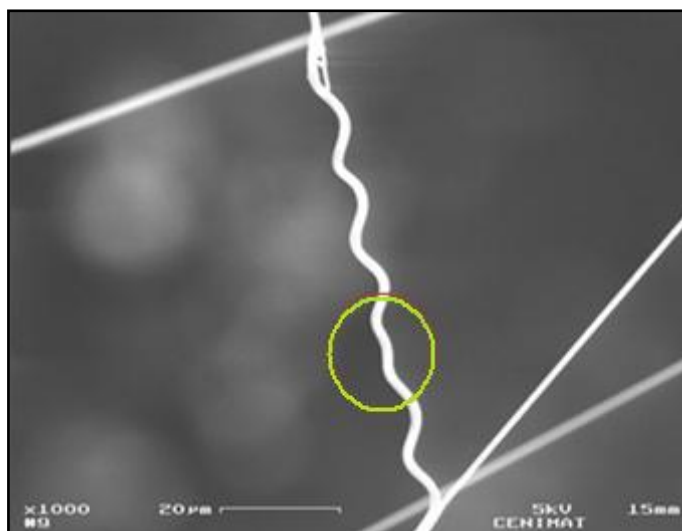


Figura 23 – Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com 10% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM

Quando a fibra apenas é suportada numa extremidade assume uma morfologia de espiral como na figura 24.

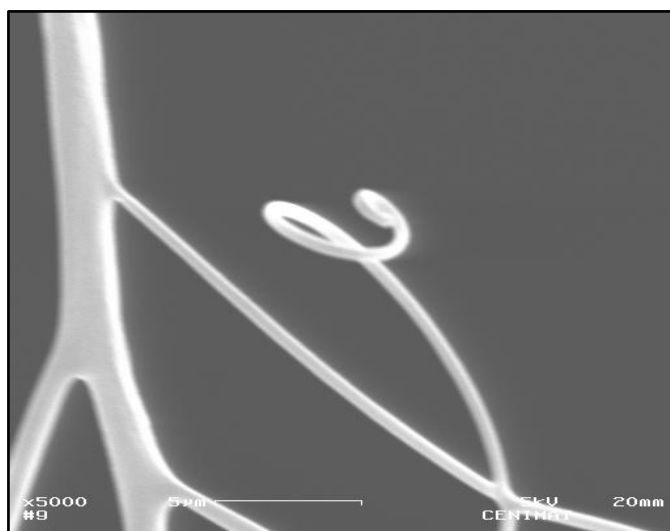


Figura 24 - Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com 20% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM

Esta morfologia assumida pelas fibras de gelatina à escala microscópica é muito semelhante à morfologia assumida à escala milimétrica por algumas plantas. Por exemplo, as gavinhas de *Passiflora Edulis*.

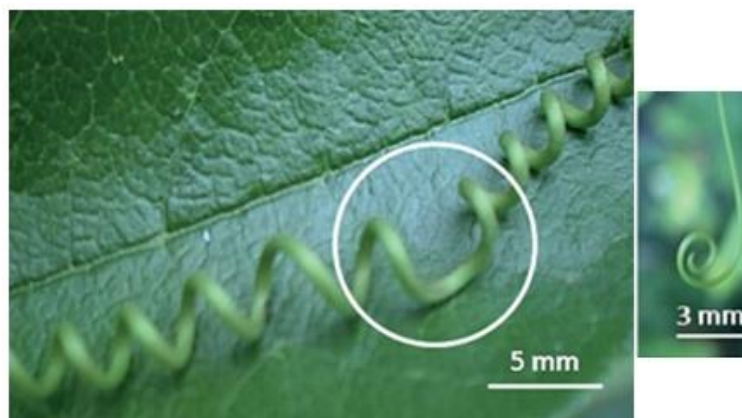


Figura 25 – Gavinhas de *Passiflora Edulis* (40)

A morfologia das fibras e das gavinhas é muito semelhante quando estão suportadas nas duas pontas ou apenas numa. Nas zonas assinaladas nas figuras 23 e 25 é visível o mesmo “defeito”. Uma parte apresenta um enrolamento para a direita e outra para a esquerda, separadas por um segmento recto. Todas estas semelhanças apontam que o mesmo modelo explique os dois acontecimentos.

Goriely e colaboradores apresentam um modelo explicativo para os efeitos do enrolamento observado nas gavinhas, considerando que possuem curvatura intrínseca não nula e que quando mantidas sobre tensão as gavinhas acumulam energia elástica (41). Quando a tensão desce, abaixo de um valor crítico, parte da energia acumulada é libertada distendendo-se a estrutura e enrolando-se. Outros autores observaram as semelhanças entre os enrolamentos das gavinhas e fibras celulósicas electrofiadas (42). Os mesmos autores compararam as fibras obtidas e as gavinhas de *Passiflora Eduli* concluindo que fisicamente os enrolamentos serão descritos da mesma forma (40).

Não foi encontrada qualquer observação de enrolamento espontâneo utilizando soluções com gelatina mas sendo muito semelhante aos já referidos, assume-se que os modelos explicativos serão os mesmos das gavinhas e das fibras celulósicas.

Na figura 22 constata-se que em todas as imagens existem fibras que aparentam ter ramificações, em que uma fibra daria origem a duas. Na realidade não é isso que sucede. Após observação mais atenta, conclui-se que as fibras de diâmetro maior que aparentam separar-se são na verdade duas, ou mais, fibras que se fundem antes de atingir o colector. Na zona assinalada a 2 da figura 26a) é possível observar uma fibra maior que se revela ser a fusão de duas outras fibras que por sua vez ainda se desdobram em mais fibras.

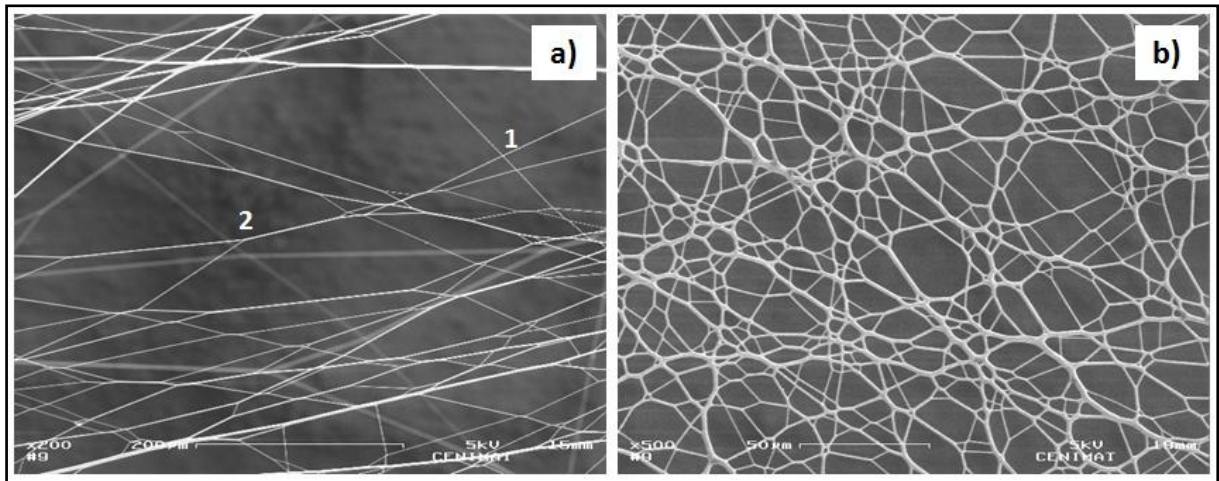


Figura 26 – Fibras electrofiadas de Ion Jelly® com a) 10% v/v e b) 30% v/v de $[C_2OHmim][BF_4]$ – Imagem de SEM

Diferentes estudos descrevem um modelo que poderá explicar o que está na origem da fusão de fibras antes de atingirem o colector (20) (21). O pressuposto deste modelo é que a solução utilizada para a electrofiação tenha condutividade elevada, o que se verifica com a solução de Ion Jelly®.

O acréscimo de carga oferecido pelo líquido iónico provoca alterações no trajecto da solução até ao colector. Sem o referido excesso, as fibras carregadas positivamente na agulha encaminham-se directamente para o colector ligado à *terra* repelindo-se umas às outras (Figura 26a)). Com o excesso de carga fornecido pelo líquido iónico, a carga negativa presente no feixe é atraída para mais próximo da agulha o que provoca uma concentração de carga negativa nesses segmentos de fibra. O feixe que sai da agulha carregado positivamente é atraído primeiro para esses pequenos segmentos, fundindo-se a eles, e só depois para o colector (Figura 26b)).

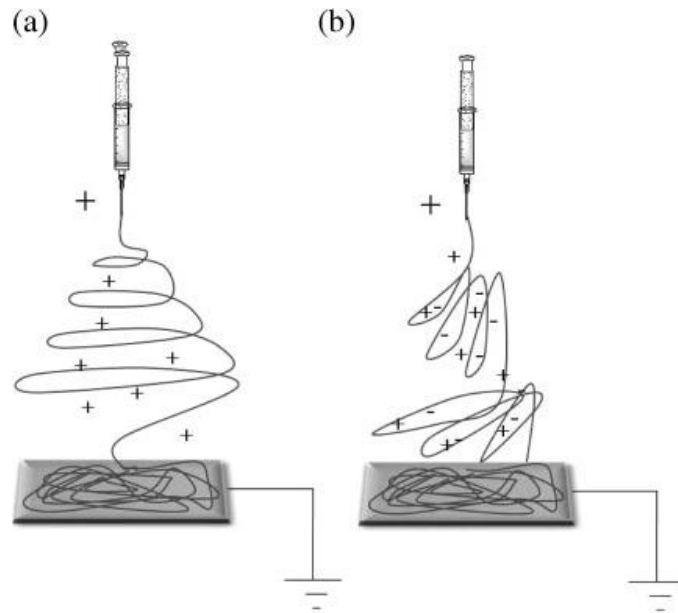


Figura 27 – (a) Electrofiação sem excesso de carga (b) Electrofiação com incremento de carga (20)

Teoricamente quanto maior a quantidade de líquido iónico maior será a extensão deste fenómeno de fusão. Se a carga negativa for maior aproximar-se-á mais da agulha e a junção ao feixe que sai da agulha acontece com mais água presente, facilitando a fusão e a sua extensão.

Um líquido iónico possui carga positiva e negativa (catião e anião) e por isso poderia ser expectável que a adição de duas cargas opostas anularia o efeito de incremento de carga. A ter em conta para além da simples adição de carga é a distribuição das cargas no feixe de solução electrofiada, que não é uniforme ao longo da superfície do jacto (43). Sung e colaboradores demonstraram que a distribuição de carga à superfície de uma solução de água com líquido iónico varia com a concentração de líquido iónico. Para concentrações baixas ($<5\% \text{ v/v}$ para o líquido iónico testado $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$) à superfície existia uma densidade superior do catião quando comparada com o líquido iónico puro. Com o aumento da concentração, verificava-se um deslocamento dos aniões para a superfície (43). Estas conclusões corroboram a suspeita que com o aumento da concentração de líquido iónico ocorra em maior escala fusão de fibras antes de atingirem o colector.

Observando as imagens da figura 26 confirma-se esta expectativa. Com uma maior concentração de líquido iónico, $30\% \text{ v/v}$ em comparação com $10\% \text{ v/v}$, constata-se igualmente um maior grau de fusão das fibras.

Para as soluções com teor mais elevado de líquido iónico, figura 26b), praticamente todas as fibras se apresentam fundidas explicando-se em parte pelo fenómeno de aumento de cargas

já referido. A acrescentar a este fenómeno também teremos o facto do líquido iónico possuir pressão de vapor negligenciável. Isto significa que não evaporará ao longo do trajecto agulha ao colector e por isso as fibras com maior teor de líquido iónico atingiram o colector num estado menos solidificado, acabando por fundir no colector com outras fibras já depositadas. Como se observa na figura 26a) com uma concentração de líquido iónico de 10% v/v na zona assinalada a **1** existe o cruzamento de fibras com um ângulo de aproximadamente 90° em que não ocorre a fusão das fibras. Isto demonstra que as fibras com menor teor de líquido iónico atingem o colector praticamente solidificadas e em contacto com outras já depositadas não se fundem.

Durante o processo de electrofiação, o feixe era instável e por vezes existia uma acumulação de fibras suspensas entre a agulha e o colector o que corrobora a hipótese de existir uma fusão das fibras antes mesmo de atingirem o colector. À medida que a concentração das soluções era incrementada o entupimento da agulha ocorreu menos vezes, devido à maior condutividade e menor viscosidade. Apesar disto, foi notório que a fusão das fibras também ocorria em maior escala antes de atingirem o colector, o que acresceu dificuldade à electrofiação.

6.1.1.1 Diâmetro e Passo das Fibras

Para cada imagem de SEM foram efectuadas medições dos diâmetros de 40 fibras com o software ImageJ®. O diâmetro médio assim como o intervalo de confiança de 95% para esse valor foi determinado para cada imagem.

Tabela 14 – Diâmetros médios das fibras de Ion Jelly® com intervalos de confiança de 95%

	Diâmetro Médio \pm Desvio Padrão	Intervalo de Confiança de 95% para a Média
Sem Líquido Iónico	2,636 \pm 0,576 μm	2,447 a 2,814 μm
10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	2,559 \pm 0,595 μm	2,374 a 2,743 μm
20% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	4,091 \pm 1,121 μm	3,743 a 4,438 μm
30% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	5,060 \pm 0,820 μm	4,806 a 5,314 μm

É possível concluir que com o aumento de percentagem de líquido iónico se verifica um aumento do diâmetro das fibras. Este aumento do diâmetro está relacionado com a condutividade da solução e pressão de vapor negligenciável já referidos.

Em fibras que apresentem um enrolamento helicoidal a razão entre o passo e o diâmetro toma valor fixo. Com o aumento do diâmetro o passo aumentará necessariamente, mas a razão manter-se-á a mesma. Para determinar esta razão nas fibras electrofiadas de Ion Jelly® efectuaram-se medições do passo e diâmetro.

Na tabela 16 são apresentadas as razões determinadas para as fibras electrofiadas de uma solução aquosa de gelatina e de Ion Jelly® com [C₂OHmim][BF₄] a 10, 20 e 30% v/v.

Tabela 15 - Razão Passo/Diâmetro para fibras de Ion Jelly®

	Razão Passo/Diâmetro
Sem Líquido Iónico	1,7
10% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	1,3
20% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	1,4
30% v/v [C ₂ OHmim][BF ₄]	1,8

As variações da razão para as diferentes concentrações justificam-se pelas condições das fibras quando as imagens de SEM foram adquiridas. Como se observou algumas fibras encontram-se sob tensão causando, por exemplo, oscilações no passo de fibras diferentes que tenham o mesmo diâmetro. A selecção das fibras para determinação do passo foi cuidada mas ainda assim houve uma ligeira variação da razão.

Mesmo assim poderá constatar-se que a relação passo/diâmetro para fibras electrofiadas de Ion Jelly® se situará no intervalo [1,3-1,8].

6.1.2 Gelatinas de Baixo Peso Molecular

Gelatinas de baixo peso molecular (<16000 g/mol) foram utilizadas para produzir soluções aquosas de gelatina com o objectivo de estudar a influência do peso molecular na morfologia das fibras. Os seguintes pesos moleculares foram testados.

Tabela 16 – Diferentes pesos moleculares das gelatinas testadas

Peso Molecular das Gelatinas (g/mol)
~3000
~7000
9000 a 13000
10000 a 16000

Soluções aquosas de gelatinas de baixo peso de diferentes concentrações foram produzidas e constatou-se que a viscosidade destas era inferior às soluções com a gelatina CULTIMED. Deste modo, para a electrofiação optou-se por apenas utilizar a gelatina de 10000 a 16000g/mol.

Com concentrações semelhantes às utilizadas para a gelatina CULTIMED não foi possível electrofiação e por isso aumentou-se a concentração de gelatina até aos 80%w/v. Obtiveram-se fibras com esta concentração. O facto de só ser possível electrofiação a concentrações mais altas de gelatina resulta da compensação pela menor viscosidade da solução devido à diminuição do tamanho das cadeias moleculares da gelatina.

Os parâmetros de electrofiação para a solução aquosa de gelatina de baixo peso foram 20kV, 20cm, 0,15mL/h. A temperatura ambiente era superior a 35°C e a humidade aproximadamente 20%. Num colector condutor obtiveram-se fibras suspensas da solução sem líquido iónico que após secagem em vácuo foram observadas por SEM.

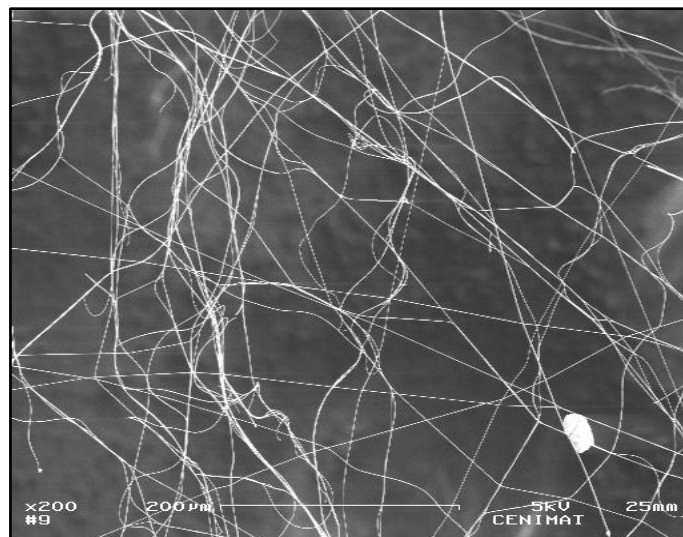


Figura 28 – Fibras electrofiadas de solução aquosa de gelatina com peso molecular 10000 a 16000g/mol – Imagens de SEM

As fibras apresentam o mesmo enrolamento helicoidal observado para as fibras com gelatina de maior peso. Os diâmetros observados para as fibras com gelatina de baixo peso molecular não variam muito dos já observados para a gelatina da CULTIMED. O aumento da concentração de gelatina acaba por anular o efeito que o menor peso molecular poderia ter na morfologia das fibras. O diâmetro médio determinado para esta imagem foi de $3,108 \pm 0,313 \mu\text{m}$ para um intervalo de confiança de 95%.

Como não se registaram alterações significativas nas fibras obtidas com este tipo de gelatina e com a gelatina da CULTIMED de peso molecular maior, não foram produzidas fibras de Ion Jelly® para uma avaliação mais pormenorizada.

7 Outros solventes

A utilização de outros solventes para além da água em trabalhos realizados com gelatina foi já descrita. Alguns destes solventes são tóxicos e por isso a escolha para aplicações médicas é mais restrita. Chen e colaboradores atingiram com sucesso o objectivo de produzir fibras utilizando como solventes para a gelatina compostos orgânicos (5).

Carrol *et al* descreveram as fibras produzidas através de electrofiação com glicerol (ALDRICH), mas o procedimento descrito pelos autores foi reproduzido e não foi possível obter fibras (46). Para uma solução contendo apenas glicerol e nas condições descritas em obteve-se gotas no colector, indicando que a solução não teria a viscosidade suficiente para ultrapassar a fronteira de *electrospraying* para electrofiação (46). Tentou-se então adicionar gelatina, para que se verificasse um aumento da viscosidade.

Foram produzidas soluções com 15% w/v, 20% w/v e 40% w/v de gelatina. A montagem para electrofiação utilizada foi a já descrita com colector fixo com uma lâmina de vidro. Este colector foi utilizado por as soluções ainda apresentarem comportamento de transição de *electrospraying* para electrofiação com muitas gotas e só assim ser possível recolher alguma amostra no colector.

Para nenhuma das soluções foi possível identificar um processo claro de electrofiação, isto é, em para nenhuma das soluções foi possível obter clara e unicamente fibras.

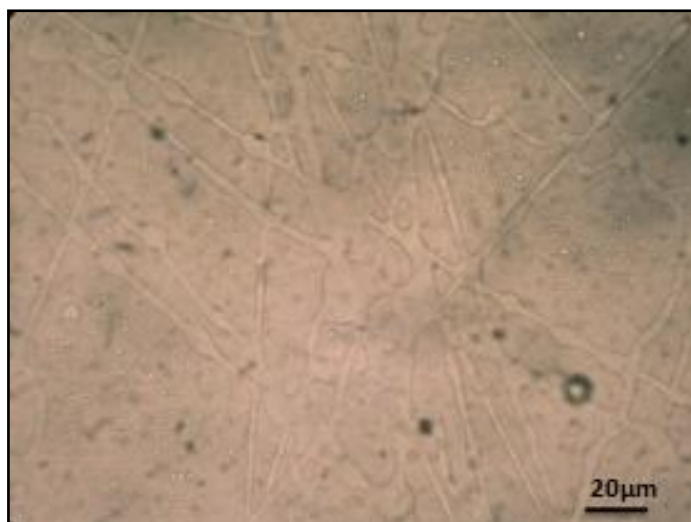


Figura 29 - Resultado do processo de electrofiação em solução de glicerol com gelatina a 15% w/v – Imagem de MO

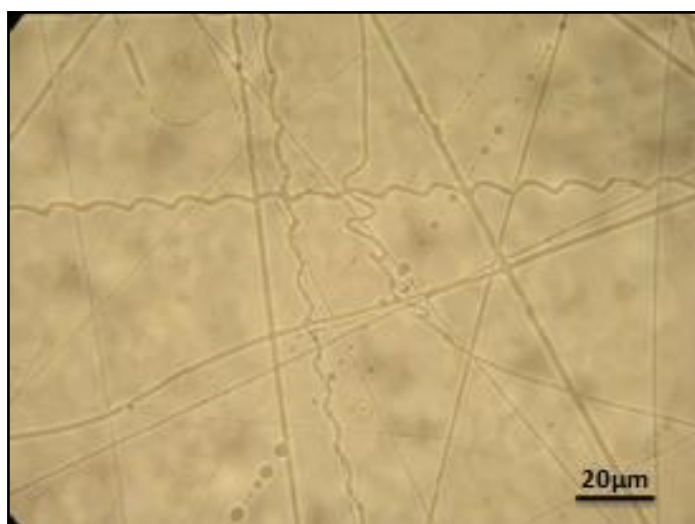


Figura 30 - Resultado do processo de electrofiação em solução de glicerol com gelatina a 40% w/v – Imagem de MO

Os parâmetros de electrofiação para obtenção destes resultados foram as seguintes

Tabela 17 - Parâmetros de processo da electrofiação de Ion Jelly® com glicerol como solvente

	% w/v Gelatina	Tipo de Colector	Potencial	Distância Agulha - Colector	Fluxo	Temperatura	Humidade
#1	0	Fixo	12,5kV	18cm	0,1mL/h	~22°C	~30%
#2	15		15kV	20cm			
#3	20						
#4	40						

Como se pode observar na figura 29 existe uma distinção de fibras mas sem fronteiras definidas e ainda se observam muitas gotas no substrato. Com o aumento da concentração para 40% w/v (figura 30) existe uma maior definição da fronteira das fibras, mas ainda não se está num domínio exclusivo de electrofiação. Ainda são visíveis gotas e, apesar de se identificarem algumas fibras de diâmetro na ordem do observado para as soluções aquosas, os diâmetros das fibras são elevados e sem uniformidade. A viscosidade destas soluções não é suficientemente alta para produzir fibras ideais.

Visto de outro modo poderemos ainda dizer que o solvente não tem condições para evaporar totalmente no trajecto agulha-colector. De forma a “forçar” a evaporação do solvente em excesso que chega ao colector poderíamos aumentar o potencial aplicado e/ou aumentar a distância agulha-colector. Avaliando as condições em que a electrofiação da solução 40%w/v foi efectuada é claro que esta ocorreu em condições limites de segurança e portanto não seria possível alterar mais estes parâmetros. Pela tabela 18 conclui-se que à medida que existe um aumento da concentração de gelatina é necessário um aumento significativo do potencial para que haja o rompimento do equilíbrio electrostático em que se baseia a electrofiação. Logo um aumento da concentração de gelatina utilizando o glicerol como solvente não pode ser considerado.

As condições ambiente para a electrofiação destas soluções foram distintas das soluções aquosas de gelatina. Não foi necessário um aumento de temperatura, pois a viscosidade das soluções era baixa não criando entupimento ou outro constrangimento ao processo.

Os resultados obtidos demonstram que o uso de glicerol como solvente para a gelatina apresenta piores resultados do que soluções aquosas quando se pretende obter fibras por electrofiação.

Por fim, de referir que apesar de não ser possível considerar para a solução 40% w/v que obteve fibras perfeitas, as produzidas apresentam também o efeito de enrolamento verificado nas soluções aquosas de gelatina.

8 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho apresentam-se como inovadores quer na electrofiação de soluções aquosas de gelatina quer na electrofiação do novo material Ion Jelly®.

Foi desenvolvido com sucesso um procedimento que permite a electrofiação de soluções aquosas de gelatina. Com o auxílio de um sistema de aquecimento com uma lâmpada térmica foi possível atingir uma temperatura acima da temperatura de gelificação da gelatina (~30°C) durante a electrofiação. Foi observado que com o aumento da concentração de gelatina nas soluções também a temperatura a que a electrofiação era executável aumentou. Os parâmetros de electrofiação foram ajustados para que fosse possível obter um processo contínuo. Foi verificado que para a mesma concentração de gelatina os parâmetros não influenciavam significativamente a morfologia das fibras obtidas. Para concentrações de gelatina diferentes constatou-se ser necessário pequenos ajustes no potencial aplicado e fluxo de saída da solução para que o processo fosse contínuo e que se obtivessem fibras.

Variação do peso molecular da gelatina foi igualmente testada. As soluções com gelatina de baixo peso só atingiram viscosidade suficiente para ser electrofiadas a altas concentrações. Assim, a morfologia das fibras resultantes de gelatinas de baixo peso molecular acaba por se aproximar da morfologia das fibras de gelatina de peso elevado.

Com utilização de glicerol como solvente para a gelatina não foi possível produzir fibras por electrofiação.

A electrofiação de Ion Jelly® foi atingida com sucesso tendo os resultados alcançados pelo grupo que desenvolveu este material sido melhorados obtendo-se fibras uniformes, com dimensões mais reduzidas e sem *beads*. Esta melhoria morfológica nas fibras de Ion Jelly® deve-se a todo o trabalho desenvolvido com as soluções aquosas de gelatina que permitiu um conhecimento profundo do seu comportamento durante a electrofiação. A adição dos líquidos iónicos [C₂OHmim][BF₄] e [C₂OHmim][Tfo] alterará propriedades intrínsecas das soluções mas verificou-se que utilizando parâmetros de processo (campo eléctrico, distância agulha – colector, fluxo de saída da solução) semelhantes aos das SAG também se obtinham fibras com boas características morfológicas. O líquido iónico [bmim][FeCl₄] alterou mais profundamente as propriedades da solução de gelatina e apesar de ter sido possível obter fibras não ficam definidas ainda condições óptimas de electrofiação.

Através das imagens de SEM foi possível analisar em pormenor algumas características das fibras produzidas. As imagens captadas por SEM de fibras de soluções aquosas de gelatina revelam enrolamento helicoidal das fibras o que lhes confere um leque mais vasto de aplicações do que as fibras sem enrolamento. As estruturas helicoidais a uma escala micro e nanométrica podem ser utilizadas, por exemplo, num campo magnético para indução de corrente eléctrica (nano-transformador) (47). O enrolamento mantém-se com a adição de líquido iónico às soluções electrofiadas.

Os diâmetros para as fibras de solução aquosa de gelatina e de Ion Jelly® apresentam-se na ordem das unidades de micrómetro, sendo que com o aumento do teor de líquido iónico [C₂OHmim][BF₄] se observa um aumento no diâmetro médio das fibras. O aumento do diâmetro das fibras com líquido iónico está relacionado com dois aspectos. O primeiro é o aumento de carga e distribuição da mesma ao longo da superfície do jacto que o líquido iónico oferece à solução, resultando na fusão das fibras no trajecto agulha – colector. A pressão de vapor negligenciável do líquido iónico contribui para que as fibras não atinjam o colector completamente solidificadas e acabem por fundir com as fibras depositadas posteriormente.

A razão passo/diâmetro foi também determinada para solução aquosa de gelatina e soluções de concentrações diferentes de líquido iónico. As razões para as diferentes fibras tomam valores na mesma ordem de grandeza.

9 Perspectivas Futuras

O trabalho desenvolvido nesta tese é apenas o primeiro passo no estudo das fibras electrofiadas de soluções de Ion Jelly®. Desenvolveu-se um procedimento para a electrofiação e agora será possível desenvolver-las para diferentes aplicações.

As suas propriedades morfológicas, mecânicas e condutoras permitirão utilizá-las em sistemas electromecânicos ou electromagnéticos, componentes ópticos, sistemas de libertação de fármacos ou de produção/armazenamento de energia.

Sugerem-se algumas ideias a explorar num futuro próximo:

- Líquidos iónicos zwitteriónicos para estudo da influência de distribuição de carga no diâmetro das fibras;
- Estudo mais aprofundado do líquido iónico [bmim][FeCl₄] e do seu comportamento na electrofiação, com posterior integração de campos magnéticos para orientação das fibras;
- Exploração das propriedades condutoras e mecânicas das fibras;
- Líquidos iónicos biocompatíveis que permitam a utilização de membranas electrofiadas de Ion Jelly® como matrizes imobilizadoras de reacções biológicas;
- Utilização de membranas de Ion Jelly® como electrólito polimérico.

10 Bibliografia

1. *The Development of Polymer-Based Biomaterials Since the 1920's*. **Moukwa, Mosongo**. 1997, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 49, pp. 46-50.
2. **Barbucci, R.** *Integrated Biomaterials Science*. s.l. : Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2002.
3. King Saud University. [Online] [Citação: 11 de Outubro de 2010.] <http://faculty.ksu.edu.sa/Hanan%20Hagar/Pictures%20Library/Forms/DispForm.aspx?ID=16>.
4. *Biomaterials/Tissue Interactions: Possible Solutions to Overcome Foreign Body Response*. **Morais, JM, Papadimitrakopoulos, F e Burgess, DJ**. 2010, The AAPS Journal, Vol. 12, pp. 188-196.
5. *Characterization of gelatin nanofibers electrospun using ethanol/formic acid/water as a solvent*. **Chen, HC, Jao, WC e Yang, MC**. 2009, Polym. Adv. Technol., Vol. 20, pp. 98–103.
6. Gelatine Manufactures of Europe. [Online] [Citação: 10 de Setembro de 2010.] www.gelatine.org/en.
7. *Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers*. **Huang, ZM, et al**. 2004, Polymer, Vol. 45, pp. 5361-5368.
8. *Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution*. **Ki, CS, et al**. 2005, Polymer, Vol. 46, pp. 5094-5102.
9. *Gelatin nanofibrous membrane fabricated by electrospinning of aqueous gelatin solution for guided tissue regeneration*. **Zhang, S, et al**. 2009, Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 90, pp. 671-679.
10. *Gelatin degradation at elevated temperature*. **Bosch, E e Gielens, C**. 2003, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 32, pp. 129-138.
11. Electrospinning. [Online] [Citação: 19 de Setembro de 2010.] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrspinning.html>.
12. *Beaded nanofibers formed during electrospinning*. **Fong, H, Chun, I e Reneker, DH**. 1999, Polymer, Vol. 40, pp. 4585-4592.
13. *Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review*. **Marsh, KN, Boxall, JA e Lichtenthaler, R**. 2004, Fluid Phase Equilibria, Vol. 219, pp. 93-98.
14. **Ohno, Hiroyuki**. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc, 2005.
15. BioMagResBank. [Online] [Citação: 11 de Outubro de 2010.] http://www.bmrb.wisc.edu/metabolomics/mol_summary/?molName=imidazole.
16. *Ion jelly: a tailor-made conducting material for smart electrochemical devices*. **Vidinha, P, et al**. 2008, ChemComm, Vol. 30, pp. 5842-5844.
17. *Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids*. **Viswanathan G, Murugesan S, Pushparaj V, Nalamasu O, Ajayan PM, Linhardt RJ**. 2006, Biomacromolecules, Vol. 7, pp. 415-418.

18. *Room Temperature Ionic Liquid Based Polystyrene Nanofibers with Superhydrophobicity and Conductivity Produced by Electrospinning*. **Lu, X, et al.** 2008, Chem. Mater, Vol. 20, pp. 3420–3424.
19. *The influence of added ionic salt on nanofiber uniformity for electrospinning of electrolyte polymer*. **Lee, CK, Kim, SI e Kim, SJ.** 2005, Synthetic Metals, Vol. 154, pp. 209-212.
20. *Comparison of the Effects of an Ionic Liquid and Other Salts on the Properties of Electrospun Fibers, 2 – Poly(vinyl alcohol)*. **Arumugam, GK, Khan, S e Heiden, PA.** 2009, Macromol. Mater. Eng, Vol. 294, pp. 45–53.
21. *Comparison of the Effects of an Ionic Liquid and Triethylbenzylammonium Chloride on the Properties of Electrospun Fibers, 1–Poly(lactic acid)*. **Seo, JM, Arumugam, GK e Khan, S.** 2009, Macromol. Mater. Eng, Vol. 294, pp. 35–44.
22. *Cation-Anion Interactions in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquid Electrolytes*. **Burba, CM, et al.** 2008, J. Phys. Chem., Vol. 112, pp. 2991-2995.
23. **Silva, V.** <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html#ccmpp>. [Online] [Citação: 11 de Outubro de 2010.]
24. *Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes*. **Shin, JH, Henderson, WA e Passerini, S.** 2003, Electrochemistry Communications, Vol. 5, pp. 1016–1020.
25. **Egerton, Ray F.** *Physical Principles of Electron Microscopy*. s.l. : Springer, 2005.
26. ChemicalBook. [Online] [Citação: 2 de Outubro de 2010.] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB0740999.htm.
27. Solchemar Catalogues. [Online] [Citação: 2 de Outubro de 2010.] <http://www.solchemar.com/catalogues/bmim.htm>.
28. Ionic Liquids Database- (ILThermo). [Online] [Citação: 2 de Outubro de 2010.] <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>.
29. *Electrochemical properties of room temperature ionic liquids incorporating BF₄ and TFSI anions as green electrolytes*. **Zhang, Z, Gao, X e Yang, L.** 2005, Chinese Science Bulletin, Vol. 50, pp. 2005-2009.
30. *A New Class of Magnetic Fluids: bmim[FeCl₄] and nbmim[FeCl₄] Ionic Liquids*. **Hayashi, S, Saha, S e Hamaguchi, H.** 2006, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. 42, pp. 12-14.
31. *Dicyanamide anion based ionic liquids for electrodeposition of metals*. **Deng, MJ, et al.** 2008, Electrochemistry Communication, Vol. 10, pp. 213-216.
32. *Formation of fibers by electrospinning*. **Rutledge, GC e Fridrikh, SV.** 2007, Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 59, pp. 1384–1391.
33. *Hydrogel-elastomer composite biomaterials: 3. Effects of gelatin molecular weight and type on the preparation and physical properties of interpenetrating polymer networks*. **Peng, HT, Martineau, L e Shek, N.** 2008, J Mater Sci: Mater Med, Vol. 19, pp. 997–1007.
34. **Alonso, M e Finn, E.** *Fundamental University, Volume II Fields and Waves*. s.l. : Addison-Wesley, 1967.

35. *Field-induced winding of chiral polymers*. **Teixeira, PIC e Terentjev, EM**. 1998, Eur. Phys. J. B, Vol. 3, pp. 237-245.
36. *Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]*. **Troncoso, J, et al**. 2006, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 51, pp. 1856-1859.
37. *Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure*. **Froba, AP, Kremer, H e Leipertz, A**. 2008, J. Phys. Chem. B, Vol. 112, pp. 12420–12430.
38. *Probing the Interaction of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate ([Emim][EtSO₄]) with Alcohols and Water by Solvent and Rotational Relaxation*. **Sarkar, S, et al**. 2010, J. Phys. Chem. B, Vol. 114, pp. 2779–2789.
39. *Development and characterization of ionic liquid doped solid polymer electrolyte membranes for better efficiency*. **Singh, PS, Kim, KW e Rhee, HW**. 2009, Synthetic Metals, Vol. 159, pp. 1538–1541.
40. *How to mimic the shapes of plant tendrils on the nano and microscale: spirals and helices of electrospun liquid crystalline cellulose derivatives*. **Godinho, MH, et al**. 2009, Soft Matter, Vol. 5, pp. 2772–2776.
41. *Spontaneous Helix Hand Reversal and Tendril Perversion in Climbing Plants*. **Goriely, A e Tabor, M**. 1998, Physical Review Letters, Vol. 80, pp. 1564-1567.
42. *Helical Twisting of Electrospun Liquid Crystalline Cellulose Micro- and Nanofibers*. **Canejo, JP, et al**. 2008, Adv. Materials, Vol. 20, pp. 4821–4825.
43. **Sung, J, et al**. Air–liquid interface of ionic liquid + H₂O binary system studied by surface tension measurement and sum-frequency generation spectroscopy. *Chemical Physics Letters*. 2005, Vol. 406, pp. 495–500.
44. **Stanger, JJ**. Charge transfer mechanisms in Electrospinning. *Mestrado em Ciência Física pela Universidade de Canterbury*. 2008.
45. *Bending instability in electrospinning of nanofibers*. **Koombhongse, S e Reneker, DH**. 2001, Journal of Applied Physics, Vol. 89, pp. 3018-3026.
46. *Electrospinning of viscoelastic Boger fluids: Modeling and experiments*. **Carrol, CP e Joo, YL**. 2006, Physics of Fluids, Vol. 18, p. 053102.
47. **Yu, J, et al**. Production of aligned helical polymer nanofibers by electrospinning. *European Polymer Journal*. 2008, Vol. 44, pp. 2838–2844.